BICENTENARIO DEL WOLFRAMIO
1783 - 1983

HOMENAJE A LOS HERMANOS ELHUYAR

San Sebastián. Donostia.
Bergara
1983

BICENTENARIO DEL AISLAMIENTO DEL WOLFRAMIO
WOLFRAMIOA ISOLATZEAREN BIMENDEURRENA
(1783 - 1983)

HOMENAJE A LOS HERMANOS ELHUYAR
ELHUYAR ANAYEN OMENETAN

GOBIERNO VASCO
EUSKO JAURLARITZA

DIPUTACION FORAL DE GUIPUZCOA
GIPUZKOAKO FORU ALDUNDIA

AYUNTAMIENTO DE BERGARA
BERGARAKO UDALA

REAL SOCIEDAD BASCONGADA DE LOS AMIGOS DEL PAIS
EUSKAL HERRIKO ADISKIDEEN ELKARTEA

San Sebastián. Donostia.
Bergara
1983

COMISION ORGANIZADORA DEL HOMENAJE A LOS HERMANOS ELHUYAR.

—**Delegado del Gobierno Vasco.**
Don José Antonio Mingolarra.
Profesor de la Universidad del País Vasco.

—**Delegado de la Excma. Diputación Foral de Guipúzcoa.**
Don Ramón Recondo Aizpurua.
Diputado foral.

—**Delegado del Iltre. Ayuntamiento de Bergara.**
Don José Ant.º Zabala Unzurrunzaga.
Alcalde de Bergara.

—**Delegado de la R. Sociedad Bascongada de los Amigos del País.**
Don Leandro Silván López-Almoguera.
Amigo de Honor de la R. Sociedad Bascongada.

—**Secretario de la Comisión.**
Don José M.ª Aycart Orbegozo.
Amigo de Número de la R. Sociedad Bascongada.

Michelena
artes gráficas
Secundino Esnaola, 15 - Teléfono 274706 - San Sebastián.

D.L. 233/83
I.S.B.N. 84-500-8841-0

PREAMBULO

El hombre conoció los metales en épocas ya muy lejanas, y no es aventurado afirmar que el ciclo evolutivo de nuestra Civilización comenzó realmente cuando esos metales fueron utilizados de modo general para satisfacer las múltiples necesidades aparecidas en el desarrollo de las vivencias humanas. Es bien conocido el hecho de que las edades prehistóricas donde aparecieron los más antiguos elementos metálicos, han sido las que realizaron mayores y más importantes aportaciones al saber de la Humanidad primitiva.

Sabemos también que la metalurgia figura entre las actividades laborales más remotas, pero la ampliación y diversificación de sus objetivos tardó varios milenios en realizarse, y hasta la iniciación del siglo XVIII, sólo se conocían seis metales diferentes. Corría el año 1748 cuando el ilustre intelectual y Jefe de la Armada española don Antonio de Ulloa, tras de su viaje por tierras americanas, reconoció la existencia en las escombreras del Chocó colombiano de un nuevo elemento metálico al que denominó Platino, siendo designado también por entonces con los nombres de Oro blanco y de Séptimo metal.

En la decimoctava centuria fueron descubiertos asimismo el Níquel, el Cobalto, el Manganeso y el Molibdeno, coincidiendo el hallazgo de este último con el del Wolframio o Tungsteno, que fue aislado por vez primera en los laboratorios del Real Seminario Patriótico de Bergara, creado y sostenido por la Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País.

Los Químicos JUAN JOSE y FAUSTO DE ELHUYAR Y LUBICE, realizadores de esta memorable efemérides, habían nacido en Logroño y eran miembros de un antiguo linaje basco-francés asentado en la Rioja desde 1752. Su valiosa y amplia formación científica había sido conseguida en Francia y en los Estados de la Europa Central, contribuyendo a la misma, espiritual y materialmente, los Amigos del País Bascongado. El

mayor de ellos –JUAN JOSE– estudió también en Suecia, donde adquirió numerosos conocimientos acerca de los minerales wolfrámicos, y a su regreso a Bergara, ayudado por su hermano FAUSTO, llevó a cabo, durante la primavera y el verano de 1783, la serie de ensayos y experiencias que les condujeron a aislar el importante metal a que nos venimos refiriendo, cuyas propiedades fundamentales son la infusibilidad y la crecida resistencia al ataque por los ácidos.

Del antecitado descubrimiento informaron sus autores a los ambientes culturales europeos en una magnífica «Memoria», en la que llaman la atención los aspectos técnicos, y entre éstos la abundante bibliografía, todo ello muy superior a lo usual en aquella época.

El Wolframio, poco utilizado en los tiempos que siguieron a su descubrimiento, constituye hoy un preciado producto industrial, tanto en estado puro y transformado en filamentos para lámparas eléctricas, como en forma de varias aleaciones, y sobre todo incluído en aceros especiales. Su dedicación a numerosas aplicaciones, excepcionalmente interesantes, ha permitido crear modos de vida imposibles de lograr ántes de que se hubiera llegado al conocimiento del mismo.

Para conmemorar el bicentenario de la destacada efemérides que reseñamos, el Gobierno Vasco, la Diputación Foral de Guipúzcoa, el Ayuntamiento de Bergara y la Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País desean ofrecer a los realizadores de la misma el cálido y afectuoso homenaje que merecen por la hábil y minuciosa labor llevada a cabo hasta alcanzar el éxito donde se fundamentan el honor y el mérito derivados de su transcendental descubrimiento.

Han intervenido directamente en la rememoración que celebramos la Facultad de Ciencias Químicas donostiarra y la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de San Sebastián: sus aportaciones son dignas de un especial agradecimiento, siendo extensivo éste a las Embajadas de Francia, Suecia, Colombia y México, que por diversas razones se han adherido al mismo. También debe constar aquí una expresión de gratitud a los investigaciones que han enviado trabajos sobre el Wolframio o sobre sus descubridores, y a cuantos de uña u otra manera han colaborado en la conmemoración del aislamiento que celebramos y en el homenaje a sus autores: a todo ello pretende contribuir asimismo la presente publicación.

HITZAURREA

Aspaldiko garaietatik ezagunak zaizkio gizonari metalak, eta ez da gehiegi esatea, metal horiek giza-bizipenen garapenean sorturiko premia desberdinak asetzeko orokorki erabiltzen hastean hasi zela gure Zibilizazioaren egiazko bilakabidea. Ezaguna da nola metalki zaharrenak agertu ziren historiaurreko garaiek egin dizkioten ekarpenik garrantzitsuen eta handienak lehen gizadiaren jakintzari.

Bestalde, badakigu metalurgia dela langintzarik aintzinakoenetako bat, baina haren helburuak hedatzeko eta desberdinkatzeko milaka urte batzu behar izan zituzten, eta XVIII mendearen hasierara arte, sei metal desberdin baizik ez ziren ezagutzen. 1748 urtean, Don Antonio de Ulloa, intelektual argia eta espainiar Armadaren Burua zenak, Ameriketako lurretan zehar ibili ondoren, Kolombiako Chocón dauden zaborrategietan metalki berria aurkitu zuen, Platino deitu zuena, eta garai hartan Urre zuria eta Zazpigarren metala bezalako izenak ere hartzen zituena.

XVIII mendean aurkitu ziren, halaber, Nikela, Kobaltoa, Manganesoa eta Molibdenoa; azkeneko honekin batera gertatu zen Wolframio edo Tungstenoaren aurkikundea ere, eta Euskalerriaren Adiskideen Elkarteak sortu eta mantendutako Bergarako Seminarioan isolatu zuten lehendabizikoz.

JUAN JOSE eta FAUSTO DE ELHUYAR eta LUBICE, egintza gogoangarri hau burutu zutenak, Logroñon jaioak ziren eta 1752 urteaz geroztik Errioxan bertakoturiko euskal-frantses jatorri zaharrekoak ziren. Frantzian eta Europaren Erdialdeko Estatuetan lortua zuten beren prestakuntza zientifiko zabal eta baliotsua eta Euskalerriaren Adiskideek, adorea eta dirua emanez, lagundu zieten horretarako.

Zaharrenak –JUAN JOSE– Suecian ere ikasi zuen eta ezagupen ugariak lortu zituen mineral wolframikoei buruz, eta Bergarara itzultzean, bere anaia FAUSTOk lagundurik, 1783ko udaberrian eta

udan zehar burutu zituen aipaturiko metal garrantzitsua isolatzera eraman zuten saioak eta experientziak, haren propietaterik funtsezkoenak urtuezintasuna eta azidoa erasoari eusteko duen erresistentzia direlarik.

«Memoria» bikain baten bidez jakinerazi zien autoreek Europako kulturguneei eta gogoan hartzekoak dira bertan ageri diren alderdi teknikoak, eta besteak beste, bibliografia ugaria, garai hartan ohi zenaren oso gainetik zegoena.

Aurkitu eta gero asko erabili ez arren, balio handiko industriproduktua da gaurregun, bai egoera puruan eta elektralanparetarako harizpi gisa eraldaturik, eta bai aleazio desberdinetan ere, altzairu berezietan sarturik batez ere. Hainbat aplikazio guztiz interesgarritan erabiltzen delarik, bera ezagutu baino lehen zeharo lortu ezinezkoak ziren bizimoduak sortzeko aukera eman du.

Aipatu dugun egintza gogoangarriaren bimendeurrena ospatzeko, Eusko Jaurlaritzak, Gipuzkoako Foru Aldundiak, Bergarako Udalak eta Euskalerriaren Adiskideen Elkarteak omenaldi bero eta zintzoa eskaini nahi diete burutu zutenei, hain trebe eta zehatz lan egin zutelako arrakasta lortu arte, nondik bait datoz aurkikunde garrantzizko honi zor zaizkion ohorea eta merezimendua.

Ospatzen degun oroitzapenean, Donostiko Kimika Jakintzetako Ikas-Sailla eta Gintza Ijieneru Teknika Gaindizko Eskolak zuzenki esku artu dute: euren ekartzeak esker berezi baten gai dira, arrazoi ezberdiñengatik berari ederretsi diran Frantzi, Suezi, Kolonbi eta Mexiko'ko ordezkariei esker au zabalduz. Baita ere, Wolframio edo Tungstenoari buruz edo bere agertzalleei dagozkien lanak igorri dituzten ikertzalleei, eta era batera edo bestera, ospatzen degun bakarketaren oroitzapenerako lankidetzan eta asmatzailleen omenaldia esku artu duenei, eskerronaren adierazpena eraso nai degu emen: argitarapen onek era berean guzi ortan lankide izan nai du.

NOTICIAS Y COMENTARIOS SOBRE EL AISLAMIENTO DEL WOLFRAMIO

Leandro Silván López-Almoguera.

Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad Central. Madrid.
Ingeniero electrotécnico por la Universidad de Grenoble
(Isere. Francia).
Acad.ª Correspondiente de la Real Academia de la Historia. Madrid.
Amigo de Honor de la R. Sociedad Bascongada.

NOTICIAS Y COMENTARIOS SOBRE EL AISLAMIENTO DEL WOLFRAMIO

L. SILVAN LOPEZ-ALMOGUERA

RESUMEN

Después de examinar el nivel alcanzado en Europa por los conocimientos de Química a lo largo del siglo XVIII y de establecer la situación de esa Ciencia en España cuando transcurría la citada centuria –y especialmente en su tercio final– se recoge una reseña biográfica de los hermanos JUAN JOSE y FAUSTO DE ELHUYAR, referida en especial a las características culturales y profesionales de ambos. Finalmente se detalla cuanto concierne a la labor experimental que el año 1783 llevaron a cabo esos químicos españoles en el laboratorio del Real Seminario de Vergara, para conseguir por vez primera el aislamiento del Wolframio metálico.

LABURPENA

Kimiko ezaguerak XVIII mendean zehar Europan lortu zuten maila aztertu eta mende horretan –eta bereziki beronen azken irurdenean– Espainian Jakintza honen egoera finkatu ondoren, JUAN JOSE eta FAUSTO DE ELHUYAR anaien bizitzaren aipamena jasotzen da, berauen kultur eta bizibide

bereizkuntzak nagusiki aipatuz. Azkenik, Wolframio (Tungsteno) metalkiaren banakuntza leen aldiz lortzeko, kimikari espaniar auek 1783ko urtean Bergarako Erregetar Mintegiko Azterlantegiko Laborategian, burutu zuten saiakuntzazko lanari dagokion guztia xeatzen da.

RESUMÉ

Apres avoir examiné le niveau atteint en Europe par les connaissances de la Chimie pendant qu'il s'écoulait le XVIIIe. siècle, et d'etablir la situation de cette science en Espagne dans ce même siècle –et surtout dans son tiers final– on expose un rapport biographique sur les frères JEAN JOSEPH et FAUSTO D'ELHUYAR ou l'on remarque en special ses caracteristiques culturelles et professionelles. Finalement, on détaille les essais et les experiences executés l'an 1783 par les deux Chimistes espagnols dans les laboratoires du Seminaire Royal de Bergara pour aboutir prioritairement a l'isolement du Wolframium metallique.

SAMMANFATINING

Föreliggande studie inleds av en kartläggning av den vetenskapliga nivån i 1700 talets Europa, grundad på framsteg inom den kemiska forskningen.

I Spanien var dessa framsteg till övervägande del grundade på de vetenskapliga undersökningar som de båda bröderna JUAN JOSE och FAUSTO DE ELHUYAR bedrev vid Real Seminario i Vergara, och andra delen av studien agnas åt en omfattande biografi över dessa.

Slutligen presenteras detaljerat de laboratorieförsök som bröderna ELHUYAR bredrev i Vergara och som år 1783 resulterade i det första lyckade experimentet att isolera metallen Volfram.

I.- LA QUIMICA EUROPEA DEL SIGLO XVIII

Corrían los años centrales del siglo XVII cuando quienes en la Europa culta estaban dedicados al estudio de las diversas formas de la materia, y al de las consecuencias de la mutua interacción de esas formas, decidieron abandonar el viejo y caduco ideario tradicional de la Alquimia –mezcla de Filosofía, Mística, Magia y Ocultismo– y lo sustituyeron por un conjunto de normas y principios deducidos del examen y discusión de los múltiples ensayos y experiencias que ellos venían realizando. Esa sustitución, practicada cada vez por mayor número de adeptos, permitió constituir un entramado básico sobre el cual se asentó una Ciencia nueva, la Química, a la que un fino escritor galo ha calificado, con indudable acierto, como hija sabia de una madre loca.

A pesar de su locura, a esa madre debe la nueva disciplina no sólo su nacimiento, sino también un crecido elenco de conocimientos útiles, adquiridos por sus adeptos durante el transcurso de muchas centurias, y procedentes de innumerables trabajos no siempre desacertados o infructuosos: una buena parte de esos conocimientos pasaron a formar parte del contenido fundamental de la Química, y sobre ellos ha podido ir estableciendo ésta un conjunto de conclusiones más razonables y más correctas, así como más eficaces en sus aspectos operativos.

Entre las facetas del saber alquímico que pasaron a integrarse en el contenido fundamental precedentemente aludido figuró, en primer lugar, el concepto de *elemento químico o cuerpo simple*, que había sido ya establecido por ROBERT BOYLE (1627-1691)[1], fijando una clara diferencia entre esas formas elementales de la materia y los cuerpos compuestos, constituídos por la íntima asociación de

(1) Así lo afirma el Prof. H. BAUER en su *Historia de la Química*. Traduc. española. Barcelona (Ed. Labor) 1933. pág. 65.

dos o más de dichas formas elementales. Y también debe considerarse como una herencia, procedente de la Alquimia, la *teoría flogística* propuesta por STAHL (1660-1734) siguiendo ideas iniciales de JOHAN J. BECHER, (1635-1662): esa teoría, a pesar del rechazo que en sus comienzos recibió de eminencias como LEMERY (1645-1715), HOFFMAN (1660-1742) y BOERHAAVE (1668-1738), se impuso luego rápidamente y a ella se adhirieron Investigadores tan notables como los ingleses CAVENDISH (1731-1810) y PRIESTLEY (1733-1804) y los suecos BERGMAN (1735-1784) y SCHEELE (1742-1786), quienes se sirvieron de la misma con resultados favorables para su labor, y la hicieron perdurar durante más de un siglo, hasta que el genio de LAVOISIER consiguió derrocarla como fruto de sus memorables experiencias sobre la combustión y las oxidaciones, realizadas en el último tercio de la centuria decimo octava.

Dentro de esa centuria, y especialmente durante su segunda mitad, los avances experimentados por la Química han sido muy importantes. Por una parte, gracias al progreso y a la racionalización científica de las técnicas metalúrgicas, en las que los alquimistas habían sido siempre maestros, fueron descubiertos numerosos metales hasta entonces desconocidos, figurando entre ellos el cobalto, el níquel, el manganeso y el molibdeno, más el platino y el wolframio adicionados por los españoles entre 1742 y 1783. También se consiguió el aislamiento e identificación de otros elementos no metálicos, a menudo gaseosos –como el oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y cloro–cuyo reconocimiento con el carácter de sustancias definidas no había podido realizarse por las dificultades que ofrecía el almacenamiento y manejo de los gases, labores indispensables para poder llevar a cabo el estudio de su íntima naturaleza.

Pero tras de haber inventado HALES (1677-1761) el dispositivo que hoy denominamos *cuba hidroneumática*, el aludido estudio pudo hacerse con bastante facilidad, y las consecuencias de tal invención resultaron verdaderamente excepcionales. Por lo pronto, el uso de esa cuba permitió llevar a cabo las operaciones necesarias para diferenciar entre sí (según su composición) los diversos gases, derrocando con ello la hipótesis errónea de que existía un único fluido gaseoso; y fue BLACK (1728-1790) el primero en afirmar y

demostrar el precitado pluralismo[2]. Más tarde, generalizado ya el manejo del mencionado aparato colector de gases, se pudo realizar el estudio completo de muchos cuerpos gaseosos –simples o compuestos– creando un apartado especial, la *Química de los gases,* al cual fueron adicionadas importantes ampliaciones que constituyeron un progreso muy estimable de la disciplina científica a que nos venimos refiriendo.

Como dato curioso indicaremos que ya en el año 1661, es decir, antes de la creación del antedicho apartado, el químico inglés ROBERT BOYLE (a quien con anterioridad nos hemos referido) al estudiar algunas particularidades físicas del estado gaseoso había comprobado que el aire posee propiedades elásticas, estableciendo acerca de ellas la famosa ley que fija la relación inversa existente entre los volúmenes de los gases y las presiones ejercidas sobre ellos, ley actualmente admitida sin discusión, tras de haber sido confirmada más tarde, en 1676, por EIME MARIOTTE.

Otros grupos de conocimientos químicos que durante el transcurso del siglo XVIII alcanzó amplio desarrollo, fue el correspondiente a las determinaciones analíticas: el propósito de llegar a conocer exactamente la composición de las diversas formas de la materia tiene un origen remoto, coincidente con las culturas de la Antigüedad clásica; y ya hacia la mitad de la decimoséptima centuria, amplió TACHENIUS este campo de conocimientos, proponiendo diversos reactivos por via húmeda cuyo uso no tardó en difundirse. Pero más o menos por la misma época, ha sido el reiteradamente aludido ROBERT BOYLE el verdadero sistematizador de la utilización de tales reactivos para el análisis cualitativo, técnica que el sueco SCHEELE, y luego su compatriota y colega TORBERN OLAF BERGMAN (ambos también ya citados) siguieron desarrollando posteriormente. El último de ellos está considerado como uno de los mejores y más completos analistas de su época[3].

(2) Otros datos en E. PAPP y C. E. PRELAT. *Historia de los principios fundamentales de la Química.* Buenos Aires (Espasa-Calpe), 1950. págs. 75 y siguientes.

(3) Así lo afirma el Dr. E. MEYER en su *Sturia della Chimica* Milano (Hoepli), 1915, págs. 151 y siguientes.

Además, este notable químico realizó por entonces los primeros intentos serios de análisis cuantitativo gravimétrico, utilizando para ello un procedimiento indirecto consistente en transformar el problema en una sustancia de composición conocida, calculando luego, a partir del peso de ella obtenido en esta transformación, el correspondiente al cuerpo problema[4]. Pero el efectivo desarrollo de esa clase de análisis ponderal no tuvo lugar hasta los últimos años de la decimoctava centuria, después de que los estudios y experiencias de PROUST (1733-1804), RICHTER (1762-1807) y WENZEL (1740-1793) junto con los de otros investigadores coetáneos, estableciesen las leyes y principios básicos de la Estequiometría química, abriendo para las determinaciones analíticas cuantitativas nuevos caminos con base científica, que han permitido obtener resultados correctos y de gran precisión[5]. Este conjunto de conocimientos, basados en la ley de conservación de la materia y en íntima relación con la teoría atómica de DALTON (1766-1844), constituye uno de los fundamentos esenciales del posterior desarrollo de la Química en la etapa inicial de los que pudiéramos denominar tiempos modernos de esta Ciencia.

De acuerdo con cuanto acabamos de indicar, interesa señalar que las mencionadas técnicas analíticas permitieron determinar la composicón de numerosos minerales, y especialmente la de los utilizados como materias primas metalúrgicas: ya hemos indicado que la Alquimia, antecesora de la Química, tuvo siempre amplias relaciones con la Metalurgia, habiendo experimentado éstas una importante expansión cuando la nueva Ciencia –sin olvidar los contactos de su predecesora con la citada actividad, con la Biología y con la Medicina, especialmente impulsados por PARACELSO (1493 - 1541) y por VANHELMONT (1577-1644)– desarrolló luego intensamente otros contactos, dirigidos hacia la Mineralogía y la Geología, ramas del saber, que en el siglo aquí considerado habían adquirido ya la

(4) Otros datos en E. MEYER. Ob. cit. nota anterior, págs. 407 y siguientes.

(5) Coincidiendo con los trabajos a que nos referimos, tuvo lugar un notable perfeccionamiento del material de los laboratorios y comenzó el uso de aparatos de precisión (balanzas, vasos graduados, microscopios elementales...) que coadyuvaron al mejoramiento de las técnicas experimentales y en especial al de las utilizadas en el análisis químico.

categoría de disciplinas independientes, plenamente definidas en cuanto a su contenido y sus métodos de trabajo.

También la Física y la Química acentuaron a lo largo de dicho siglo sus mútuas relaciones, con lo cual los que hoy llamamos fenómenos físico-químicos (cambios de estado, calores específicos y latentes, afinidad selectiva,...) advertidos e incluso definidos más o menos acertadamente por varios investigadores[6], comenzaron a ser considerados y estudiados con especial interés; se creó así un nuevo grupo de conocimientos que contribuyó al progreso y perfeccionamiento de las dos Ciencias mencionadas y a la posterior ampliación de sus respectivos campos de trabajo.

En el correspondiente a la Química habían ido apareciendo, en la centuria que nos ocupa, nuevas ideas y más claras explicaciones acerca de varios conceptos fundamentales, tales como los de acidez, alcalinidad, carácter salino, etc...; pero entre todos ellos ha destacado la explicación dada a los fenómenos de oxidación –y en especial a las combustiones– derivada de una serie de ensayos y experiencias llevados a cabo por ANTOINE LAURENT LAVOISIER (1743 - 1794) y comprendidos entre los años 1775 y 1780. Este ilustre personaje, despúes de haber anunciado como base de su labor el principio de la conservación de la materia, de remoto origen hipotético y ya propuesto también por LOMONOSOW (1711 - 1765), dió a conocer la verdadera naturaleza de los antecitados fenómenos, bien distintos de lo que suponían los adeptos a la teoría del flogisto, que hasta entonces venía siendo admitida de modo general para explicar las diferentes formas de los mismos.

El nuevo ideario establecido por LAVOISIER produjo una renovación total de los fundamentos propios de la Ciencia a la que nos venimos refiriendo, derrocando definitivamente –no sin numerosas oposiciones a ello, a veces sostenidas con apasionamiento y por largo tiempo– las leyes y principios vigentes hasta entonces, y basados en las hipótesis nunca demostradas donde se apoyaban las teorías

(6) Entre ellos destacaron inicialmente BOERHAAVE, GLAUBER, MAYOW, GEOFFROI, y BOYLE, y más tarde BAUME, BLACK, BERGMAN, y BERTHOLLET.

flogísticas. Este hecho es, indudablemente, el de mayor importancia entre los que tuvieron lugar a lo largo del siglo XVIII[7].

Quedaría incompleta esta reseña de los avances experimentados por la Química durante el período secular mencionado, si no incluyésemos en ella cuanto se refiere al desarrollo de las aplicaciones industriales de la Ciencia aludida (en la preparación de curtidos, colas, colorantes, grasas, disolventes, productos alimenticios y farmacéuticos,...) y si dejásemos sin mencionar la nueva nomenclatura propuesta el año 1787 por un grupo de investigadores franceses, del que suele citarse, como más destacado, a GUYTON DE MORVEAU (1737-1816): esa nomenclatura pretendía unificar criterios de expresión utilizados anteriormente y lograr una definición más correcta y más clara del carácter propio de cada uno de los cuerpos a quienes fuese aplicada[8]: de las normas básicas de tal nomenclatura, y con las correcciones y adiciones exigidas por el posterior descubrimiento de innumerables productos químicos, o indispensables para la concreción de datos antes ignorados y referentes a esos productos, ha derivado el modo de expresión adoptado universalmente porlos químicos de la época en que actualmente vivimos. Estos, a pesar de los múltiples e importantes descubrimientos realizados en años todavía próximos, siguen conservando, apenas invariada, una buena parte del ideario científico sabiamente elaborado por sus ilustres antecesores de la decimoctava centuria[9].

---

(7) De la importante labor llevada a cabo por LAVOISIER ha quedado un amplio recuerdo en su *Traité elementaire de Chimie*, aparecido el año 1789.

(8) Debemos indicar que a pesar de haberse adoptado la nueva nomenclatura aquí mencionada, continuó usándose todavía el simbolismo químico antiguo, que en pleno siglo XVIII figuraba aún en varios libros debidos a GUYTON DE MORVEAU (año 1777), LAVOISIER (1782), e incluso DALTON (1802). – Otros datos en: A. MURUA VALERDI. *Los signos químicos y su génesis y evolución a través de la Historia*. Barcelona (Imp. López Robert y Comp.ª) 1916.

(9) Los progresos conseguidos en el siglo XVIII son consecuencia, según E. FRANQUET, de la aparición de un *espíritu científico* que se manifestó por primera vez en Francia a partir del año 1700. Opinión citada por J. UURQUIJO en *Los Amigos del País*. San Sebastián (Imp. Diputac. Prov.), 1929. pág. 5.

II.- LOS CONOCIMIENTOS QUIMICOS EN ESPAÑA.

De acuerdo con lo que acabamos de exponer sobre cuanto concierne al ideario cultural humano, y especialmente acerca de aquello directamente relacionado con los aspectos científicos de éste, resulta indudable que la centuria reiteradamente mencionada representa, a lo largo y a lo ancho de nuestro mundo, una reacción del espíritu humano contra todo lo que significa tradición, perduración o estatismo; por ello, durante el transcurso de ese siglo, se ha pasado, en el ámbito de las Ciencias, desde un empirismo ajustado siempre a normas básicas de carácter autoritario, al establecimiento de principios, teorías y leyes deducidos de una observación reiterativa y sistemática, y del cuidadoso examen analítico de ensayos y experiencias cada vez más minuciosos, más perfectos y mejor realizados gracias a la utilización de técnicas nuevas asistidas por dispositivos y aparatos capaces de proporcionar informaciones de crecida precisión.

En lo que a España se refiere, puede afirmarse que aunque con menor generalización y con indudable retraso, el panorama científico del siglo XVIII ofrece características similares al de los restantes espacios territoriales europeos: pero en la evolución de la Ciencia española –y sobre todo en la experimentada por los conocimientos químicos– aparecen con suficiente claridad tres períodos en los que los ritmos evolutivos son muy diferentes. En el primero de tales períodos, formado por los cinco lustros preliminares del siglo precitado, lo científico, apenas renovado, es una simple continuación de cuanto perteneció a la centuria anterior, sin que se hayan manifestado en esos años cambios suficientemente definidos: perduraron con estimable importancia las prácticas alquimistas, que no se habían interrumpido en nuestro país desde el comienzo de ellas en los primeros siglos del Medioevo[10], y nada permite afirmar que hubie-

(10) La Alquimia española tuvo cierta importancia en algunas épocas medievales o del Renacimiento, y entre los alquimistas hispanos figuraron personajes tan destacados como SAN RAIMUNDO LULIO y ARNALDO DE VILANOVA, o como muchos metalurgos de los siglos XVI y XVII, por ejemplo el famoso ALVARO ALONSO BARBA. Datos muy amplios acerca de esta actividad pueden consultarse en R. LUANCO. *La Alquimia en España*. Barcelona, 1889.

se empezado ya la penetración del nuevo ideario de la Ciencia química en los espacios territoriales subpirenaicos, aunque la publicación de algunos escritos, como los titulados *Nuevo beneficio de los metales* (original de PEDRO PERALTA y editado en Lima el año 1708) y la *Theorica y práctica de la arte de ensayar Oro, Plata y Vellón rico*, escrito en 1713 por JOSE GARCIA CABALLERO, así como también el haber sido traducido al castellano por DON FELIPE DE PALACIOS el famoso *Traité de Chimie* de LEMERY –obra clásica entonces muy difundida y conocida aquí desde 1721[11]–, representa anuncios de tendencias renovadoras en el campo de los conocimientos a que nos estamos refiriendo.

El segundo período evolutivo, que transcurre hasta bien entrado el último cuarto del siglo decimoctavo, constituye, para cuanto influyó sobre las vivencias de los españoles, una etapa de transición desencadenada por la consolidación de los cambios, moderadamente favorables y especialmente de tipo político, que el advenimiento de la dinastía borbónica introdujo en la gobernación del país y en cuanto derivaba de las actuaciones de quienes lo regían. Paliados por esas actuaciones (al menos parcialmente) los deplorables efectos producidos por los acaecimientos nefastos que a partir de mediados del siglo XVII habían hecho perder a España su anterior influencia universal, y ampliados progresivamente desde el largo reinado de FELIPE V –y en especial con sus sucesores– los contactos con los ambientes culturales extranjeros, pudieron llegar a los nuestros datos e informaciones, cada vez más abundantes, acerca de las novedades científicas que por entonces iban apareciendo en la Europa culta. Pero a pesar de ello, continuó todavía la actividad de los alquimistas españoles, e incluso se publicaron algunos libros cuyo contenido permaneció adscrito al ideario tradicioal de la Alquimia: entre ellos figuraron la *Crysopeya* de FRANCISCO DE TEXEDA (año 1727) y el *Arte chímico universal*, de CAMPILLO Y MARCO, aparecido en 1736.

(11) Así lo afirma A. MURUA VALERDI. Ob. cit., nota 8, tomándolo de unos Manuscritos de la Biblioteca Nacional de París.

Sin embargo, el continuo descrédito del ideario mencionado abrió camino al desarrollo de la Química en nuestro país, coordinándose éste con los avances experimentados por el conocimiento de las Ciencias Naturales y con el notable impulso recibido por las actividades minero-metalúrgicas, originado éste tanto por la aparición de nuevos criaderos de menas en el continente americano[12], como por la adopción de técnicas más modernas destinadas al beneficio de los diversos minerales procedentes de nuestros yacimientos peninsulares o ultramarinos.

En la introducción y desarrollo de esas técnicas, más avanzadas y más eficientes, tuvieron destacada influencia varios científicos y técnicos extranjeros, que en virtud de nuestra apertura a los ambientes cultos exteriores, fueron contratados para venir a trabajar en España. Uno de los primeros en llegar debió ser el suizo FRANCIS MEURON, quién el año 1721 se instaló en la Serranía de Ronda junto con un equipo de treinta mineros alemanes[13]; más tarde vinieron algunos mineros científicos, así como otros especialistas que conocían bien la Mineralogía y la Metalurgia, destacando entre ellos KOEHLER, quien el año 1755 recibió el encargo de instalar y equipar una Escuela de Minería ubicada en Almadén (Ciudad Real). Dicha escuela estaba destinada a perfeccionar y difundir el conocimiento de este ramo de actividades, cumpliendo el propósito del Rey FERNANDO VI deseoso de promocionar Centros docentes *en que se enseñase el modo de beneficiar los metales*[14].

Dos años después, tras el fallecimiento del antecitado técnico

(12) Los descubrimientos a que nos referimos tuvieron lugar a partir del siglo XVII o a lo largo del XVIII, y estuvieron localizados en numerosos territorios americanos (México, Perú, Bolivia, Ecuador, Panamá, Colombia, Argentina, Cuba...) existiendo en ellos menas de oro, plata, cobre, hierro, estaño y plomo. Más información en: M. BARGALLO. *La Minería y la Metalurgia en la América española durante la época colonial.* México y Buenos Aires (Fondo Cultª. Económica), 1955. págs. 205 a 222.

(13) Según datos de L. SOLE SABARIS en: *Raíces de la Geología española.* Mundo Científico. núm. 9. Barcelona, Dic. 1981. pág. 1021.

(14) El primero de esos Centros se proyectó en Guatemala por el P. JOSE E. DE LEON el año 1747, pero fallecido su promotor, no llegó a entrar entonces en funcionamiento; a este le siguieron otros, sobre los que hay diversos datos en: J. M. LOPEZ DE LETONA. *La Academia y Escuela teórico-práctica de Metalurgia. Potosí, 1780.* Revista Industria Minera. núm. 199. Madrid. Mayo, 1980. pág. 21.

minero cuya labor proporcionó excelentes resultados, pasó a atender esa Escuela el alemán HENRIQUE CHRISTOBAL STORR, quien secundado por el español FRANCISCO CEBALLOS, dio un notable impulso a las enseñanzas impartidas en el mencionado establecimiento escolar, del que más tarde (en 1777) fue nombrado Director y en el que continuó trabajando con acierto hasta el año 1785[15]. De esta primitiva Escuela de Minas, a la que se accedía después de estudiar en Madrid algunas asignaturas de carácter general, necesarias para conseguir luego la adecuada formación profesional, derivó, casi cuarenta años más tarde, la actual Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas.

Por otra parte, entre los científicos especializados en el conocimiento de la Mineralogía y de la Geología, así como en el de las aplicaciones prácticas de esas Ciencias, vino a España y se afincó aquí, un distinguido irlandés llamado GUILLERMO BOWLES, que había entablado relación en París con el ilustre marino de guerra y científico español ANTONIO DE ULLOA: conocedor éste de los estudios de Química y Metalurgia realizados en Francia por BOWLES desde 1740, recomendó que se le contratase para actuar en nuestro país, a donde llegó el año 1752. Iniciada su labor seguidamente, las principales realizaciones derivadas de la misma fueron la creación de un laboratorio químico y de un Gabinete de Ciencias Naturales, junto con la permanente inspección del laboreo en nuestros cotos mineros y de los sistemas de beneficio utilizados entonces en la explotación de sus minerales; también actuó como difusor de cuanto tenía relación con el adecuado aprovechamiento de esos minerales, condensando sus observaciones en un libro que alcanzó gran estima y del que, desde su aparición en el año 1755, se hicieron nuevas ediciones en castellano y en francés[16].

Cuanto acabamos de exponer constituye un claro testimonio de

(15) Mayor información en la nota de J. M. LOPEZ DE LETONA: *Henrique Christobal Storr*. Rev. Industria Minera. núm. 201. Agosto-septiembre 1980. págs. 43-44.

(16) Ese libro, titulado *Introdución a la Historia Natural y a la Geografía física de España*, apareció en 1755, se reeditó el año 1782 y fue traducido al francés por el VIZCONDE DE FLAVIGNY en 1766. Otros datos en J. SARRAILH. *L'Espagne eclairée de la seconde moitié du XVIII siècle*. París (Imp. Nationale) 1954. pág. 323 y sigts. y pág 718.

que gracias al influjo del saber importado, en los decenios centrales del siglo XVIII el conocimiento de la Química había adquirido ya carta de naturaleza en nuestro país; y de ello existen además otras pruebas que lo confirman plenamente. Figura entre tales pruebas la publicación de libros referentes a esta Ciencia o a sus aplicaciones metalúrgicas, y entre ellos recogemos como más destacados la *Cartilla metálica* de JUAN MANUEL DE OROZCO (año 1737), el *Arte o Cartilla del nuevo beneficio de la Plata* (Lima, 1738 y Madrid, 1743) escrito por FELIPE DELA TORRE Y BARRIO, la *Metalogía o Physica de los metales*, de XABIER ALEJO DE OROVIO (año 1755) y el *Arte o nuevo método de beneficiar los metales de Oro y Plata y de Plata con Ley de Oro*, debido al doctor JUAN ORDOÑEZ DE-MONTALVO (año 1758).

Los hechos y realizaciones de todas clases que precedentemente hemos reseñado han tenido una influencia, quizás lenta pero sin duda decisiva, en la expansión y en el arraigo de los conocimientos de Química en nuestro país, conocimientos que han experimentado aquí un notable desarrollo durante los últimos decenios de la decimoctava centuria: a esos favorables resultados han contribuido simultáneamente diversas actuaciones, impulsadas y patrocinadas por las altas autoridades nacionales y por la *élite* cultural –los *Ilustrados*– que en la época antecitada comenzaron a interesarse por el progreso intelectual y socioeconómico de nuestros compatriotas.

Entre las actuaciones a que acabamos de referirnos figuraron, en lugar destacado, las salidas al extranjero de estudiosos españoles deseosos de completar y perfeccionar allí, bajo la dirección de profesores eminentes, la formación científica básica que ya poseían. Derogada por el Rey CARLOS III la pragmática aislacionista que desde el reinado de FELIPE II había dificultado los intercambios culturales con las gentes de allende el Pirineo, esos intercambios pudieron alcanzar suficiente desarrollo, favoreciéndolos además la creación de becas y de otras clases de ayudas, que tanto el Rey Borbón[17] como los *Ilustrados* de entonces, pusieron a disposición de

(17) Según R. ALTAMIRA en su *Historia de España y de la Civilización española*. Tomo IV. pág. 350, este Rey creó becas destinadas a realizar viajes de estudios en países extranjeros.

quienes pretendían incorporarse al naciente estamento cultural hispánico.

Una de las agrupaciones de intelectuales progresistas que más se distinguió en la actuación precedentemente aludida fue la Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País, creada en Azcoitia (Guipúzcoa), el año 1764, por un conjunto de beneméritos aristócratas y eruditos de Euskalherría, a los que uno de sus más ilustres censores y comentaristas bautizó con el nombre, ya nunca olvidado, de los *Caballeritos de Azcoitia*. Entre 1771 y 1789, esa Entidad envió a Francia, a Suecia y a los Estados de la Europa central, un importante número de becarios que llevaron a cabo en esos países, culturalmente ya muy avanzados en su desarrollo, una labor de excepcional interés cuya posterior influencia ha sido muy favorable para impulsar el progreso científico español –especialmente en lo concerniente a las Ciencias positivas– en este tercer período del ciclo evolutivo que estamos comentando.

Creemos interesante recordar que entre los primeros intelectuales españoles enviados fuera de nuestra patria para realizar estudios sobre tales Ciencias, figuró don RAMON MARIA DE MUNIBE Y AREIZAGA, hijo del CONDE DE PEÑAFLORIDA, fundador y primer Director de la Real Sociedad Bascongada[18], siguiendo luego idéntico camino diversos miembros de dicha Entidad, y entre ellos, otro hijo de PEÑAFLORIDA y los hermanos JUAN JOSE y FAUSTO DE ELHUYAR Y LUBICE, dignos de elogiosa recordación como pioneros en el aislamiento del Wolframio metálico, labor a la que posteriormente nos referiremos de manera especial.

También de otras zonas peninsulares donde existieron Centros en los que se realizaron estudios y trabajos de carácter científico, marcharon al extranjero becarios deseosos de mejorar su formación; y muchos de ellos, tras de su regreso a España, no sólo llevaron a cabo aquí importantes trabajos profesionales, sino que además introdujeron los conocimientos más avanzados de la época en el cam-

(18) Detalles completos acerca de este viaje y de sus frutos constan en: J. URQUIJO. Ob. cit. nota 9. Capítulos V al VIII.

Fig. 1.- Fachada principal del Real Seminario Patriótico de Bergara en el siglo XVIII.

po de las Ciencias positivas: entre tales conocimientos figuraron las teorías antiflogísticas de LAVOISIER, la nueva nomenclatura química propuesta por los químicos franceses y las técnicas de análisis o de Metalurgia instauradas en los ambientes más adelantados. Resulta grato poder afirmar que, gracias al esfuerzo conjunto de cuantos apoyaron el acceso de nuestros intelectuales a esos ambientes científicos, pudo llegarse a formar un grupo de químicos españoles a cuyas posteriores actuaciones se debe tanto el definitivo afianzamiento del cultivo de esa Ciencia en tierras hispanas, como la difusión progresiva del conocimiento de ella por los españoles.

Para complementar las realizaciones precedentemente reseñadas y comentadas, y para mejor atender al perfeccionamiento del progreso científico nacional, se estimuló la contratación de profesores y técnicos extranjeros, a los que se les encomendaron tareas docentes, o bien otras labores profesionales realizadas especialmente en los cotos mineros peninsulares o en los de la América española[19]. Algunos de esos profesores impartieron cursos de Química, Metalurgia, Física teórica y experimental y de otras disciplinas conexas con las mencionadas, desde las cátedras del Real Seminario Patriótico de Bergara (Guipúzcoa), creado por los Amigos del País Vasco el

(19) Entre los técnicos en Minería que fueron enviados a Hispanoamérica –muy numerosos y destinados a diferentes zonas de la misma– figuraron como especialmente destacados FREDERIC TRAUGOTT SONNESCHMIDT, natural de Jena (con el que vinieron los también alemanes FISHER y LINDNER) y el sueco BARON DE NORDENPFLICHT. Los primeramente citados trabajaron en Nueva España, mientras el último fue destinado al Perú.

año 1778. Ese Centro escolar pasó pronto a ser la Escuela Técnica Superior más importante de España[20], especializándose en la formación de profesionales dedicados a perfeccionar, desarrollar y difundir las aplicaciones prácticas de los conocimientos científicos precedentemente enumerados. Y esa memorable actuación convirtió al Real Seminario bergarés en uno de los principales promotores de la vida científica nacional; la influencia de su brillante labor se puede reconocer fácilmente al examinar los prolegómenos de la cultura técnica española[21].

Entre los profesores que actuaron en el antecitado Real Seminario figuraron los franceses PROUST –que había sido alumno de LAVOISIER– y CHABANEAU, el sueco TUNBORG y varios científicos hispanos, entre los que destacaron por su excepcional valía FAUSTO DE ELHUYAR y GERONIMO MAS, ambos formados culturalmente en el extranjero. Además, en el *Laboratorium chemicum* anejo al Real Seminario se realizaron importantes trabajos de investigación, pioneros de tal labor en España, contándose entre ellos el ya mencionado aislamiento del Wolframio metálico, que será reseñado más adelante con todo detalle; y también se consiguió en ese laboratorio la purificación total de la Platina del Pinto, en la que el ya citado don ANTONIO DE ULLOA había señalado la existencia de un metal, luego llamado Platino, no conocido anteriormente[22].

Los profesores que habían actuado en el Centro escolar bergarés pasaron luego a otros establecimientos similares, situados en Madrid, en Segovia y en otras ciudades españolas o ultramarinas[23], promoviendo con ello la difusión de nuestra cultura científica, tarea

(20) Amplia información sobre ese magnífico Centro escolar y acerca de la importante labor que en él se desarrolló, constan en mi ensayo *Los estudios científicos en Bergara a fines del siglo XVIII*. San Sebastián (Bibl. Vascong.ª Amigos del País) 1953. Hay una segunda edición del año 1977.

(21) Algunos datos sobre esa favorable influencia se recogen en mi nota titulada *Visión crítica del esfuerzo realizado por la Real Sociedad Bascongada en el siglo XVIII*. Bol. R. Soc. Bascong.ª, año XXXVII. Cuad. 3.º/4.º. San Sebastián, 1981. págs. 409 a 412.

(22) Un estudio detallado de esa purificación está contenido en mi nota: *El laboratorium chémicum de Bergara y la Real Sociedad Bascongada en las investigaciones sobre purificación de la Platina*. Bol. R. Soc. Bascongada, tomo XXV. Cuad. 1.º págs. 165 a 189. San Sebastián, 1969.

(23) Otros datos en mi ensayo: *El Químico Luis J. Proust*. Vitoria (Gráficas Eset) 1964. Págs. 51 y sigts. También en la Ob. cit. nota 21. pág. 410.

en la que colaboraron asimismo otros intelectuales como don ANTONIO DE MARTI FRANQUES y don FRANCISCO CARBONELL, ilustres químicos catalanes que en el Centro creado por la Junta de Comercio de Barcelona y con el apoyo de la Sociedad Económica de Amigos del País de Tarragona y de la Academia de Ciencias y Artes barcelonesa[24], no sólo consiguieron formar alumnos muy destacados, sino también realizar descubrimientos que llamaron poderosamente la atención en los medios científicos internacionales de aquellos tiempos.

Se alargaría excesivamente este comentario sobre las características y particularidades de la situación y del nivel que habían alcanzado en España la Química y las Ciencias positivas relacionadas con ella, si pretendiésemos incluir en él una reseña detallada de otras actuaciones y trabajos desarrollados aquí cuando corrían los decenios finales del siglo XVIII: por ello vamos a limitar dicho comentario a lo ya expuesto, considerándolo suficiente para poder afirmar, sin riesgo de error, que el saber químico español en los decenios antecitados era ya bastante importante, pudiendo estimarse como suficientemente favorable nuestra sitación al compararla con la amplitud y el nivel alcanzados por dicho saber en otras zonas de la Europa culta. Creemos posible compartir el criterio de G. DE REPARAZ[25], según el cual la centuria decimoctava fue brillante en España en lo relacionado con el desarrollo de las Ciencias, siendo entonces la diferencia entre nuestro nivel científico y el del extranjero netamente menor que la existente durante el decurso del siglo XIX.

---

(24) Según J. L. LOPEZ CAAMAÑO en: *Papeles de Historia de la Farmacia*. Barcelona 1970, esa ilustre Entidad, hoy tan prestigiosa y reconocida como Real Academia, tuvo su remoto origen en las tertulias científicas mantenidas en la rebotica de don FRANCISCO SALA, durante la segunda mitad del siglo XVIII. Los trabajos de MARTI y de CARBONELL han sido comentados con acierto por el Dr. MOLES ORMELLA en su *Discurso de ingreso en la Real Academia de Ciencias de Madrid*, publicado por ésta en dicha ciudad (Bermejo Edit.) 1934, áags. 7 a 65.

(25) Ver: G. DE REPARAZ. *Les etudes scientifiques et de Geographie en Espagne au XVIII siècle*. Bulletin Hispanique. Bordeaux, 1942. Tomo XLIV. pág. 108 a 153. Contrastan con la afirmación que recogemos una gran parte de las opiniones que expone el Prof. ANTONIO MESTRE en el capítulo sobre *Interpretación actual de la Ilustración española* que figura en el libro de G. ANES y colaboradores titulado: *España a finales del siglo XVIII*. (Hemeroteca de la Universidad), Tarragona, 1982, pág. 73 y sigts. No compartimos dichas opiniones, al menos en lo concerniente a las Ciencias positivas y al País Vasco.

Por otra parte, cuanto hemos reseñado nos anima a rechazar la opinión de don MARCELINO MENENDEZ PELAYO cuando considera el siglo a que reiteradamente nos venimos refiriendo solamente como un período de transición, anodino, casi totalmente estéril y carente de carácter propio[26], discrepando también del sabio e ilustre polígrafo antemencionado en su afirmación de considerar al genio español incapaz para el cultivo de las Ciencias de observación y cálculo. El mismo afirma que la Ciencia es una obra colectiva humana y por ello la hacen no sólo los genios, sino también los trabajadores humildes, entre los cuales podemos incluir los *diletanti* y los *curiosi*, de los que por selección natural, salen luego los *novatore* y los verdaderos científicos, renovadores y progresistas. Un importante colectivo de éstos, que laboró con asiduidad y entusiasmo en la época aquí considerada –y cuyas realizaciones han quedado recogidas en numerosos escritos y publicaciones aparecidas durante ella[27]– consiguió crear el valioso acervo de conocimientos químicos, teóricos y prácticos, que hemos pretendido recoger y reseñar en este comentario.

Sobre ese acervo básico han fundamentado las generaciones posteriores el notable desarrollo que ha sido alcanzado en España por la Química y por las demás disciplinas que tienen relación directa o indirecta con ella. Debe ser tenido siempre en cuenta que en el progreso humano, el *antes*, lo que precede, no puede ser nunca olvidado ni despreciado[28]; y este es, indudablemente, el criterio

(26) Véase: M. MENENDEZ Y PELAYO. *La Ciencia Española*. Madrid (C.S.I.C.) 1953. Tomo IV, pág. 432.

(27) Por ser bastante numerosas las publicaciones y los escritos de todo tipo a que nos referimos, renunciamos a detallarlos, a pesar de que constituyen una valiosa muestra de la importante labor realizada aquí en esa época. Sin embargo, creemos interesante indicar que en ella aparecieron ya en nuestro país algunas revistas científicas que publicaron trabajos de Química y de otras Ciencias positivas. Figuraron entre ellas los *Extractos* de la R. Soc, Bascongada, los *Anales del Real Laboratorio químico de Segovia y los Anales de Historia Natural.*

(28) Algunos Investigadores –y entre ellos J. CARO BAROJA en el prólogo de la edición española del libro de A. BOGOLIUBOV titulado: *Agustín de Betancourt. Un héroe español del progreso*. Madrid, 1973– reconocen y alaban la continuidad del desarrollo cultural español y afirman que las resonancias de carácter científico fácilmente detectables en el siglo XVII (reinado CARLOS II) permiten afirmar la existencia de una Ilustración barroca, anterior a la neoclásica de la decimoctava centonómico y según mi opinión, continuada luego en las generaciones de intelectuales del 98, del 27 y de los tiempos actuales.

que conviene aplicar al por todos conceptos valioso legado científico que en los dominios propios de las Ciencias positivas hemos recibido de quienes laboraron animosamente en ellas durante el transcurso de la centuria decimoctava.

III. - LOS QUIMICOS QUE AISLARON EL WOLFRAMIO.

Sobre la vida de los hermanos JUAN JOSE y FAUSTO DE ELHUYAR Y LUBICE y acerca del legado científico y profesional que ellos nos dejaron, se han publicado ya numerosos estudios, entre los que figuran excelentes reseñas biográficas y otros trabajos donde se recogen y comentan con especial acierto las principales realizaciones de estos ilustres científicos españoles[29]; pero siempre es posible añadir algo más, con el propósito de contribuir a concretar y definir mejor cuanto concierne a tales realizaciones, o a las características personales e intelectuales de sus prestigiosos autores.

Ya hemos indicado en otro lugar anterior que la Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País, reconociendo en ellos dotes de inteligencia y laboriosidad entonces infrecuentes, se apresuró a incluirlos entre sus socios y protegió, tuteló y subvencionó con largueza las notables tareas científicas que ambos hermanos llevaron a cabo en diversos Centros escolares extranjeros bajo la dirección de los profesores que tenían mayor prestigio en los años del último tercio del siglo XVIII; la importancia de los resultados prácticos derivados de dichas tareas, sirve de motivo y de justificación a la reseña

(29) Entre los numerosos autores de trabajos referentes a los ELHUYAR, figuran como especialmente interesantes los siguientes: B. J. CAYCEDO. *El sabio d'Elhuyar*. Revista Berceo. Tomos LXX a LXXV. Logroño, 1964-1965. J. FAGES Y VIRGILI. *Los Químicos de Bergara y sus obras*. Madrid, 1909. A. F. GREDILLA. *Apuntes biográficos de don Fausto de Elhuyar y Zubice*. (1933). A. P. WHITAKER. *The Elhuyar Mission and the Eenlightment*. Filadelfia (EE. UU.) 1950. También trata de ellos E. MOLES ORMELLA (ob. cit. nota 24. págs. 66 a 99) y mi nota: *Noticia biográfica de don Fausto de Elhuyar y Lubice*. Bol. R. Soc. Bascongada. año XXXIII, cuad. 1.°/2.°, págs. 1 a 49. San Sebastián. 1977.

Fig. 2.- Retrato de Don Juan José de Elhuyar y Lubice. (1754-1796).

que seguidamente ofrecemos acerca de las mismas y de quienes tan eficientemente las realizaron.

Los hermanos ELHUYAR pertenecían a una familia de probable origen bearnés –al menos por parte de alguna de las ramas antecesoras– radicada luego en el País Vasco-francés. Eran hijos de don JUAN DE ELHUYAR SOUROURT[30], natural y vecino de Hasparren

(30) El Prof. OOLIVIER BAULNY corrige en esta forma y con esta grafía el apellido Surrut de la abuela de los ELHUYAR, en una nota aneja a: *Les origines des frères Elhuyar, Chimistes decouvreurs du tungstene* (Dosier complementario en un catálogo de la exposición celebrada en Pau –Francia– en 1974, incluido en el fondo bibliográfico de los Archivos Departamentales de los Pirineos Orientales.

(Labort) y propietario allí del caserío *Elizaldea*, llamado también *Elhuyarberria*; su madre fue URSULA LUBICE y SARRASTI, nacida en San Juan de Luz y heredera de la casa *Granchanenea*, sita en la mencionada población labortana[31]. Casados el año 1746, se trasladaron a España en 1752, y despúes de una breve estancia en tierras vizcainas, pasaron a domiciliarse en Logroño al ser nombrado don JUAN cirujano del hospital municipal de dicha ciudad riojana: allí, en una casa de la calle de Santiago, nació, en junio de 1754, el hijo primogénito, que fue bautizado con el nombre de JUAN JOSE. Y en octubre del siguiente año vino al mundo, en igual residencia, otro hijo que recibió el nombre de FAUSTO FERMIN[32].

Los conocimientos nada vulgares que el padre de ambos poseía, junto con sus aficiones culturales y con la estimación que estas le merecían, impulsaron en él un deseo de proporcionar a los hijos la formación adecuada, cuya iniciación tuvo lugar o bien en una escuela primaria de Oyón (pequeña localidad próxima a Logroño) o bien, más probablemente, en el colegio que los P.P. Jesuítas regentaban en la capital riojana; pero al ser expulsados de España esos religiosos, por orden del Rey CARLOS III, los educandos a que nos referimos se vieron obligados a abandonar el mencionado colegio. Esto sucedía el año 1767, y desde entonces hasta su partida a Francia en 1775, se ignora cuál haya podido ser la trayectoria seguida por la formación cultural básica de nuestros dos personajes. Podemos sin embargo intuir que las circunstancias propias del momento en que estos terminaron sus primeros estudios, debieron de aconsejar a su progenitor el orientar la continuación de los mismos hacia el ámbito de las Ciencias experimentales, cuyo panorama iba ensanchándose día a día alcanzando ya –según hemos precisado en otro

(31) La familia que nos referimos debió de tener algún prestigio, puesto que uno de sus miembros –JUAN DE ELHUYAR HERIBERRIONDO– fue Señor de Serhan Etcheberri, y además tuvieron también parentesco con AUGER HIRIART, Señor de Franchistegui.

(32) Las actas bautismales de ambos constan en el libro 8.° de Bautizados de la Iglesia logroñesa de Sta. María de la Redonda, en los folios 59 y 81 vuelto, respectivamente. En agosto de 1757, un año antes de que falleciese su madre, nació también en Logroño una hermana de nuestros biografiados que recibió el nombre de Lorensa y cuya acta de bautismo consta en el libro citado, al folio 119.

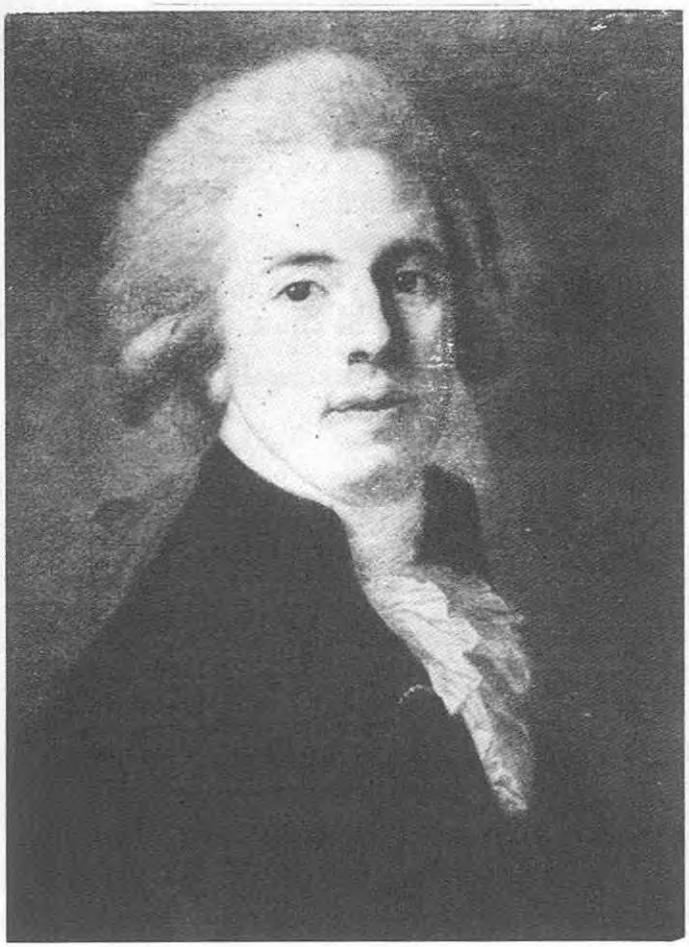


Fig. 3.- Retrato de Don Fausto de Elhuyar y Lubice. Viena 1788.

lugar anterior– un nivel y una difusión muy notable en los ambientes culturales europeos[33].

Recordando quizás su origen galo y sin reparar en la elevada cuantía de los gastos precisos, que superaban sus posibilidades eco-

(33) Parece que a esta circunstancia se debió el que los ELHUYAR fuesen encaminados por su padre hacia los estudios científicos, renunciando a su primitiva idea de dedicarlos a la Medicina.

nómicas normales[34], don JUAN DE ELHUYAR envió ambos hijos a buscar en esos ambientes el tipo de formación que deseaba para ellos; y de acuerdo con ese deseo, en la fecha ya mencionada (cuando corría el año 1775) éstos marcharon a París para seguir allí cursos de Matemáticas, Física, Química y Ciencias Naturales. En la ciudad del Sena permanecieron hasta fines de 1777, frecuentando asiduamente y con gran aprovechamiento las aulas más renombradas y especialmente las del Jardín des Plantes, donde ilustres profesores impartían enseñanzas de las materias antecitadas y a cuyos cursos concurrían no sólo escolares franceses, sino también otros, bastante numerosos, procedentes de diversos países y entre ellos de España.

Del grupo de escolares españoles formaban entonces parte ANTONIO DE MUNIBE AREYZAGA, hijo del CONDE DE PEÑAFLORIDA, y FRANCISCO XABIER DE EGUIA Y CORRAL, tercer descendiente del MARQUES DE NARROS. Los dos progenitores eran respectivamente Director y Secretario perpetuo de la Real Sociedad Bascongada y a ella pertenecían también los hijos de ambos. Estos entablaron pronto en París una relación amistosa con nuestros biografiados, y esa relación inició el proceso de ingreso de los ELHUYAR en la mencionada Entidad vasca, a la cual, desde el año 1778, vinieron perteneciendo éstos con la categoría de socios profesores, otorgada en reconocimiento de la notable formación cultural que ya poseían[35].

Su inclusión en el grupo de los *Ilustrados* de Euskalherría tuvo una influencia transcendental en el devenir de los dos químicos riojanos, pues deseando el Gobierno español obtener en varios países diversas informaciones de interés nacional, convino con los elemen-

(34) Según datos que obran en el Archivo de Caycedo (y que este recoge en su Ob. cit. nota 29) para la estancia de los hijos en Francia invirtió su padre 45.000 reales, cantidad que en aquellos tiempos era muy alta para proceder de un particular, y desde luego insuficiente para costear la mencionada estancia. Ello permite suponer la existencia de otras ayudas económicas, quizás procedentes de los Amigos del País Vasco.

(35) Según los Registros de la Real Sociedad Bascongada (año 1778) esa era la categoría asignada a nuestros biografiados. También su padre perteneció, desde un año antes, a la mencionada Sociedad.

tos rectores de la reiteradamente aludida Sociedad Bascongada que ésta designase alguno o algunos de sus miembros para dar cumplimiento a esa delicada misión; y dicha Sociedad eligió a los químicos mencionados como ejecutores de tan importante labor, por considerarlos plenamente preparados para llevarla a feliz término. Sin embargo, al resultar imposible que éstos pudiesen visitar Inglaterra –puesto que las relaciones entre dicha nación y la nuestra estaban en plena crisis– se decidió variar el itinerario del viaje proyectado, modificando también simultáneamente el propósito inicial del mismo. Se le asignó el carácter de viaje de estudios realizado con objeto de conseguir datos para perfeccionar la labor en las minas españolas; y a fin de alcanzar tal propósito, los dos intelectuales a quienes nos venimos refiriendo se desplazaron seguidamente a los Estados de la Europa central, y luego uno de ellos (JUAN JOSE) marchó a Suecia para completar la tarea que se les había encomendado.

El viaje que reseñamos se inició el mes de abril de 1778 al reunirse los dos hermanos ELHUYAR en París, donde todavía continuaba el menor de ellos. Desde esa ciudad francesa pasaron a Alemania (por Estrasburgo) y atravesando ese país, siguieron hasta Freiberg (Sajonia); allí, gracias a las gestiones de nuestro Embajador don JOSE DE ONIS, consiguieron ser admitidos en los cursos impartidos por un selecto grupo de profesores en la Escuela de Minas de la población antecitada. Daban una especial categoría a esos cursos las lecciones profesadas por el eminente geólogo y mineralogista ABRAHAM GOTTLOB WERNER, conocido universalmente como renovador de las teorías fundamentales de las dos Ciencias indicadas[36]; y con él compartían las tareas docentes CARPENTIER, profesor de Matemáticas, Física y Dibujo; RECHSTER y UBERN, encargados respectivamente de explicar Geometría subterránea y Arte del laboreo de minas; el profesor de Química metalúrgica GELTER, y también KLOTSEH, que tenía encomendadas las enseñanzas de Docimasia[37].

(36) Las teorías de WERNER, traídas a nuestro país por los técnicos alemanes que vinieron a trabajar en los cotos mineros españoles, tuvieron una influencia decisiva sobre el desarrollo de la Geología y de la Mineralogía en España, así como en el de sus aplicaciones prácticas. Otros datos en: L. SOLE SABARIS. Ob. cit. nota 13. pág. 1020 y sgts.

(37) Los datos que recogemos acerca del profesorado de la Escuela de Minas de Freiberg figuran en los *Extractos* de la R. Soc. Bascongada, año 1779. pág. 497.

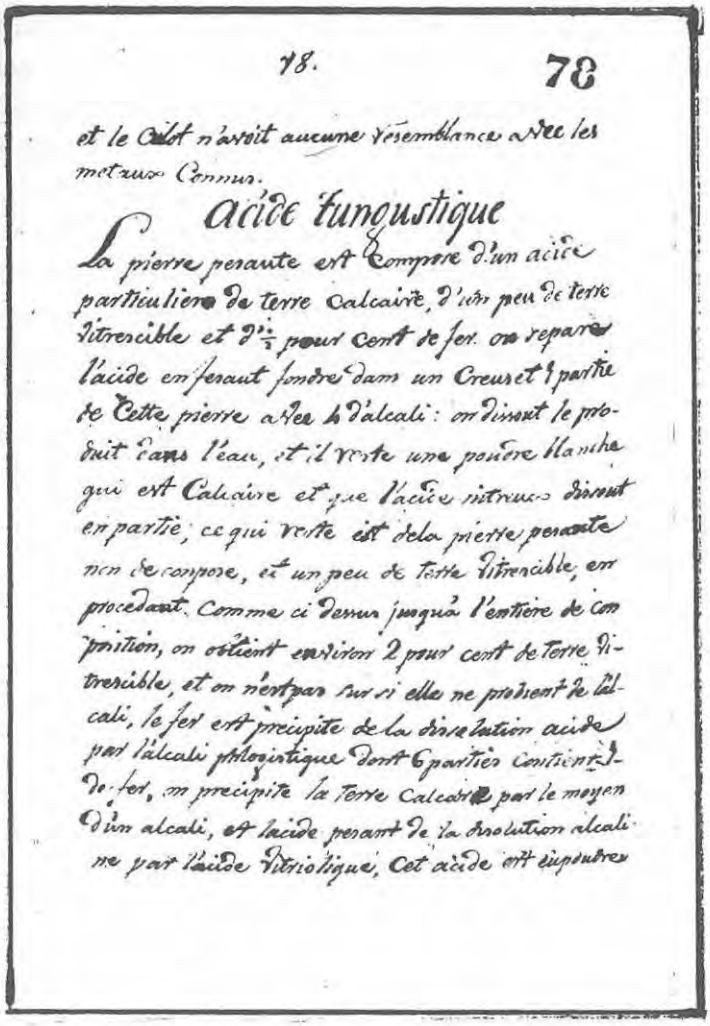
En Freiberg permanecieron los químicos riojanos desde diciembre de 1778 hasta el mes de abril de 1781, dilatada estancia que aprovecharon concienzudamente para adquirir amplios conocimientos profesionales, complementarios de los que poseían entonces como fruto de anteriores estudios teóricos y prácticos en el campo de las Ciencias positivas y en el de sus aplicaciones industriales; pero deseosos de perfeccionar aun más esa formación profesional, cuando terminó su labor en el Centro escolar sajón marcharon a recorrer numerosas instalaciones dedicadas al laboreo de yacimientos mineros y al beneficio de las menas extraídas de éstos. En ese viaje visitaron las existentes en Silesia, en algunos puntos de Hungría, Estiria y Carintia y en el Tirol, así como en otras zonas de la península itálica, donde ya estaban al iniciarse el segundo trimestre del año 1781. Allí se separaron ambos hermanos, regresando a España el menor de ellos, que había sido nombrado profesor de Mineralogía y Metalurgia del Real Seminario de Bergara, Centro escolar en el que seguidamente inició una importante labor culminada con la creación en el mismo de una Escuela de Minas que fue, en su época, la más completa y destacada en lo concerniente a las enseñanzas impartidas(38).

El mayor de los ELHUYAR prosiguió el viaje de estudios, dirigiéndose a Suecia para asistir a los cursos que a cargo de ilustres profesores se desarrollaban en diversas Universidades de dicho país. Llegó a Uppsala cuando finalizaba el año 1781 y se inscribió como alumno del profesor BERGMAN, junto al que trabajó hasta el verano de 1782: la importancia de las enseñanzas recibidas entonces exige que les dediquemos el oportuno comentario(39).

Se iniciaron las lecciones del profesor sueco con el estudio de los ácidos y llama la atención que entre ellos no se mencione el ácí-

(38) Informaciones sobre esos cursos constan en el capítulo III de mi ensayo citado en la nota 20.

(39) Un microfilm donde se recogen los *Apuntes* (en lengua francesa) tomados por JUAN J. DE ELHUYAR mientras concurrió a las lecciones de BERGMAN, y una transcripción de esos apuntes comentados por A. FREDGA y S. RYDEN –publicados en la revista *Lychnos*, Uppsala 1959-60– nos han sido amablemente facilitados por la Embajada Real de Suecia en Madrid, a la que nos es grato hacer presente nuestro agradecimiento por esa valiosa información. Tales apuntes, manuscritos, constan de 115 páginas.



78.

78

et le Cobalt n'avoit aucune ressemblance avec les metaux Communs.

Acide tunqustique

La pierre pesante est compose d'un acide particulier de terre calcaire, d'un peu de terre vitrescible et d'$\frac{1}{2}$ pour cent de fer. on separe l'acide en faisant fondre dans un Creuset 1 partie de Cette pierre avec 4 d'alcali: on dissout le produit dans l'eau, et il reste une poudre blanche qui est Calcaire et que l'acide nitreux dissout en partie; ce qui reste est dela pierre pesante non decompose, et un peu de terre vitrescible, en procedant. Comme ci dessus jusqu'à l'entiere de composition, on obtient environ 2 pour cent de terre vitrescible, et on n'est pas sur si elle ne provient de l'alcali, le fer est precipite de la dissolution acide par l'alcali phlogistique dont 6 parties contiennent 1 de fer, on precipite la terre calcaire par le moyen d'un alcali, et l'acide pesant de la dissolution alcaline par l'acide vitriolique, Cet acide est insoluble

Fig. 4.- Notas sobre el Acido túngstico en los «Apuntes» del curso impartido por Bergman.

do sulfúrico, cuya importancia para los trabajos técnicos o experimentales ha sido grande desde tiempos muy lejanos. En cambio merece ser destacada la mención de varios ácidos orgánicos y, sobre todo, la amplia referencia dedicada al ácido túngstico o wolfrámico y a sus derivados, así como a la Piedra pesada con la que se prepara el mencionado ácido, del que partieron luego los hermanos ELHUYAR para aislar su componente fundamental en estado metálico.

Incluye el curso que reseñamos un breve capítulo dedicado a los álcalis, y entre ellos se menciona el álcali volátil (amoníaco) que nuestro biografiado utilizó a menudo en sus trabajos de laboratorio, y especialmente en los que le condujeron al aislamiento que acabamos de mencionar. A continuación figura un estudio bastante extenso sobre la composición, obtención y propiedades de las sales, subdividiéndolas en verdaderas y analógicas y haciendo nuevas divisiones –nada convincentes– en cada uno de los dos grupos antecitados. Sobre estos compuestos salinos se exponen conceptos que son una veces imprecisos y otras veces francamente erróneos, aun dentro del nivel de conocimientos alcanzado en aquella época[40].

Más adelante son descritas las tierras (magnesia, arcilla y sílice) y en el siguiente apartado figura el examen de diversos combustibles (azufre, carbón, hollín) y de varios productos orgánicos (aceites, alcanfor, éter...) siguiendo a todo ello un largo capítulo sobre los metales. Ofrece este un concepto difuso acerca del estado metálico, describiéndose además las propiedades físicas de los elementos electropositivos (peso específico, fusibilidad, calores específicos,...) antes de reseñar las propiedades químicas de todos los metales entonces conocidos, incluyéndose entre ellos el níquel y el cobalto –que habían sido descubiertos pocos años antes por los químicos suecos CRONSTEDT y BRANDT– así como el manganeso (designado aun con el nombre de magnesio) aislado inicialmente por GAHN, compatriota de los dos precedentemente citados.

En relación con lo concerniente al contenido del capítulo dedicado a los metales, nos interesa señalar que resalta en él la escasez de datos sobre la metalurgia de los elementos que se describen[41]; e indicaremos además que esa falta de datos quedó paliada por la asistencia de ELHUYAR a las lecciones de Docimasia, con inclusión

(40) Nos referimos a la afirmación de que no pueden obtenerse sales por la acción directa de un ácido sobre los metales correspondientes, afirmando en cambio que para prepararlas es indispensable acudir a sus respectivos óxidos. Un comentario similar puede verse en: Dr. MEYER. Ob. cit. nota 3. pág. 145.

(41) Esos conocimientos eran todavía bastante empíricos, y la naturaleza de los fenómenos de reducción, generalmente empleados en numerosas metalurgias, se explicaba aun de acuerdo con las imprecisas ideas de la teoría del flogisto.

de técnicas metalúrgicas, impartidas por PETER JAKOB HJELM: este químico escandinavo, utilizando un proceso operatorio similar en gran parte al que luego fue empleado en Bergara para aislar el Wolframio, logró en 1783 preparar por vez primera el molibdeno metálico[42]. Añadiremos a este comentario la indicación de que en Suecia, en la época aquí considerada, no se habían adoptado aún las nuevas proposiciones de LAVOISIER sobre la naturaleza de las oxidaciones y reducciones, a pesar de que ya eran conocidas por los químicos del citado país nórdico, cuya adhesión a las teorías del flogisto perduró hasta los tiempos de BERZELIUS (1779-1818)[43].

Para finalizar el curso a que nos venimos refiriendo expuso BERGMAN un conjunto de conocimientos, no demasiado interesantes, acerca del agua, del aire (junto con otros gases como el oxígeno y el anhídridp carbónico) y del calor, exponiendo la naturaleza de éste según los criterios de esa época, los orígenes del mismo –incluso orgánicos o fisiológicos– y algunos de los efectos que es capaz de producir la energía calorífica, aun no bien definida y sólo imperfectamente conocida.

Pese a las diversas objeciones que hemos incluido en este comentario al referirnos a algunas facetas del contenido de los cursos que ELHUYAR siguió en la Universidad de Uppsala, resulta indudable que éste debió de conseguir con ellos un incremento notable de sus conocimientos de Química, de Análisis químico y de técnicas docimásicas: todo ello contribuyó a perfeccionar su posterior labor profesional, mejoró sus dotes de investigador y sus posibilidades de actuación como tal, contribuyendo eficazmente a los éxitos que alcanzó más tarde en sus trabajos, para los que según consta expresamente, utilizó a menudo procesos operatorios aprendidos durante su estancia en Suecia[44].

(42) Nos interesa señalar la coincidencia entre los descubrimientos de HJELM y de los ELHUYAR (ambos realizados el año 1783) así como la existente entre las etapas finales de los procesos operatorios utilizados en ambos descubrimientos. Recordamos asimismo que J. J. ELHUYAR había sido en Suecia discípulo de HJELM.

(43) BERGMAN, SCHEELE, y los demás químicos suecos del siglo XVIII, seguían adscritos a las teorías de STAHL, y ello a pesar de que su colega y compatriota GADOLIN había opuesto ya, con anterioridad, diversos reparos a las mismas. Véase: Dr. MEYER. Ob. cit. nota 3. pág. 178. nota al pie.

(44) Parece que esa técnica de disgregación fue ideada por SCHEELE el año 1773. Datos en: Dr. MEYER. Ob. cit. nota 3, pág. 151.

Al terminar sus estudios en ese país, nuestro compatriota regresó a España y se dirigió a Bergara para reunirse con su hermano FAUSTO, quien según ya se indicó precedentemente, actuaba como profesor en el Real Seminario existente en dicha población guipuzcoana, a la que JUAN JOSE debió de llegar hacia el mes de octubre de 1782. Desde esa residencia gestionó del Gobierno español que le fuese otorgado algún destino donde pudiesen ser aprovechadas sus actuaciones profesionales, deseo que tardó bastante en conseguir; entretanto ambos hermanos realizaron diversos estudios técnicos sobre diferentes temas de su especialidad, y entre ellos los que les condujeron a separar el componente fundamental de la Piedra pesada, propósito que por fin consiguieron entre los meses de abril y septiembre de 1783.

Casi un año más tarde –en julio de 1784– JUAN JOSE DE ELHUYAR se embarcó en Cádiz para dirigirse al Virreinato de Nueva Granada, en el Continente americano, llevando como misión oficial la de *plantificar el beneficio de metales por fundición ... y enseñar a los naturales el modo con que deben gobernarse en estas operaciones*[45]. En cuanto llegó a su destino inició esas tareas y tras de asentarse definitivamente en tierras de ultramar, contrajo allí matrimonio y desarrolló con honestidad y acierto su vida familiar y profesional, en la que desgraciadamente no escasearon las contrariedades y los disgustos, derivados de la incomprensión y de la malquerencia (a menudo producida por la envidia) que se ensañaron con él en reiteradas ocasiones. Prematuramente envejecido, falleció en Bogotá el día 29 de septiembre de 1796.

FAUSTO DE ELHUYAR abandonó la cátedra que regentaba en el Real Seminario bergarés a fines del año 1785[46], y despúes de realizar nuevos viajes de capacitación, visitando varios países de la Europa central, contrajo matrimonio en Viena cuando corría el año 1788: seguidamente marchó a Nueva España para ocuparse de reordenar las explotaciones mineras de dicho territorio americano.

(45) Esa misión le fue encomendada por una Orden Ministerial firmada por el Ministro GALVEZ, que no le fue comunicada a ELHUYAR hasta fin de diciembre del año 1783.

(46) Así consta en mi noticia biográfica citada en la nota 29, pág. 32, nota al pie.

Como Director General de Minas realizó allí una valiosa labor, proseguida hasta que en 1821, al independizarse ese preciado componente del ya caduco Imperio colonial español, decidió regresar a la metrópoli, estableciéndose en Madrid para hacerse cargo de la dirección de nuestras minas y de la Escuela de Ingenieros de dicha especialidad. En la mencionada ciudad falleció repentinamente el año 1823.

De los dos ilustres químicos españoles a quienes nos hemos venido refiriendo a lo largo de esta nota, además del buen ejemplo derivado de su permanente laboriosidad y de su honesto proceder personal y profesional, nos ha quedado, como legado de excepcional interés y de crecida importancia nacional e internacional, el descubrimiento de un metal –el Wolframio o Tungsteno– nunca aislado ni descrito antes de que ellos lo consiguieran. En memoria de esa notable efemérides, quizás la más destacada entre las que forman la historia de las actividades químicas españolas, vamos a exponer sobre ella seguidamente la reseña y el elogioso comentario que indiscutiblemente merece.

IV. – EL PROCESO DE AISLAMIENTO DEL WOLFRAMIO METALICO.

El deseo de obtener el elemento electropositivo que constituye el componente fundamental de la Piedra pesada y de los restantes minerales wolfrámicos, es muy probable que naciese en JUAN JOSE DE ELHUYAR durante su estancia en tierras escandinavas. Ignoramos si antes de llegar a ellas conocía ya los antecitados minerales, pero creemos fundadamente que fue en Suecia donde se familiarizó con ellos y donde recogió una completa información acerca de la composición y características generales de varios de esos productos naturales, entonces todavía poco conocidos. Dicha información ad-

(47) Los viajes a que se ha aludido precedentemente tuvieron como finalidad alcanzar un perfeccionamiento todavía mayor en los conocimientos de Minería, para actuar adecuadamente en el destino que le había concedido el Rey CARLOS III el año 1786.

quirió consistencia y precisión gracias a los análisis que el químico mencionado llevó a feliz término mientras seguía los cursos teóricos y prácticos impartidos por el profesor BERGMAN.

Tanto éste como su colega y amigo CARL WILHELM SCHEELE, habían efectuado anteriormente numerosos estudios y ensayos sobre los minerales antecitados, y de los resultados obtenidos en esa labc habían deducido que en aquéllos podía encontrarse, muy probabl mente, un *libre elemento* de carácter metálico, desconocido hasta entonces. Esa presunción fue comunicada en 1781 a la Real Academia de Ciencias de Estocolmo, donde ambos ilustres químicos presentaron sendas *Memorias* que fueron publicadas seguidamente en las *Actas* de la citada Entidad científica[48]; pero ninguno de ellos llegó a conseguir la evidencia plena de que existiese el referido metal.

Durante el desarrolo de los cursos a que precedentemente hemos aludido, ELHUYAR debió de recibir –probablemente por comunicacíon directa de su profesor– alguna noticia relativa a los estudios y ensayos antes mencionados, y ha quedado constancia de que en los laboratorios de la Universidad de Uppsala llevó a cabo nuestro compatriota el análisis de un mineral wolfrámico, operación cuyos resultados comentó el propio BERGMAN en la forma siguiente: *Un español que lleva aquí medio año acaba de analizar esta misma especie* –se refiere a la Piedra pesada– *por cuestión de práctica. Halló algo de silicio, cantidad de hierro, mucha cal, apenas algún vestigio de arcilla y nada en absoluto de magnesia*[49]. Ese comentario permite deducir que en el conocimiento de ese mineral todavía no se había pasado de reconocer la presencia del ácido túngstico, acerca del cual nuestro compatriota había recogido numerosos

(48) La *Memoria* presentada por BERGMAN llevaba como título: *Sobre el tungsteno*; y la de SCHEELE se titulaba: *Sobre los componentes de la Tungstena.* Ambas fueron traducidas al inglés y publicadas en Londres el año 1785, por CULLEN, como apéndices a la *Memoria* en que los ELHUYAR describieron el aislamiento del Wolframio.

(49) Datos que recoge STIG RYDEN en: *Don Juan José de Elhuyar en Suecia y el descubrimiento del tungsteno.* Madrid, 1954, pág. 20; esos resultados permiten suponer que el mineral utilizado por SCHEELE fue un wolframato de calcio, producto natural que luego ha recibido el nombre de Scheelita.

datos en los *Apuntes* tomados durante su asistencia a las lecciones del profesor sueco reiteradamente aludido en este comentario.

Al regresar a Bergara, es probable que JUAN JOSE DE ELHUYAR trajese de Suecia algunas muestras de minerales wolfrámicos, destinados a proseguir sus estudios sobre los mismos; pero lo conocido acerca de cuanto realizó este químico para llegar a descubir el metal cuya existencia presentía, indica que cuando inició su labor en los laboratorios del Real Seminario bergarés partió de una wolframita procedente de las minas de estaño de Zinnwald, situadas en un lugar no especificado, en la frontera entre Sajonia y Bohemia.

La primera etapa de los trabajos de este investigador tuvo como finalidad conseguir la determinación, lo más exacta posible, de la composición química cualitativa y cuantitativa del mineral que iba a utilizar como materia prima para la realización de tales trabajos. Lo que en aquella época se sabía acerca de dicha composición distaba mucho de ser suficientemente exacto(50); téngase en cuenta que el uso de reactivos análiticos y la interpretación de los resultados obtenidos al utlizarlos, no habían alcanzado todavía ni la necesaria seguridad, ni la precisión indispensable. Sin embargo de ello, los reiterados ensayos hechos en el laboratorio de Bergara permitieron establecer que el mineral elegido, además de una ganga estéril, contenía hierro y manganeso combinados con el ácido túngstico incluido en su composición. Se trataba por lo tanto de un wolframato de hierro y manganeso, es decir, del producto natural denominado wolframita.

Por otra parte, debemos señalar que, generalmente, en las determinaciones analíticas cuantitativas realizadas en esa época la imprecisión atribuible a los resultados era relativamente crecida: no se habían establecido aún las leyes y principios fundamentales de la Estequimetría química y muchas de tales determinaciones se hacían de una manera indirecta, siguiendo una técnica ideada por BERG-

(50) Son muy notables esos errores, varios de los cuales son mencionados por B. J. CAYCEDO en su ob. cit. nota 29. núm., LXXI, pág. 162.

MAN a la cual ya nos habíamos referido anteriormente[51]; esa técnica no podía asegurar la exactitud total de los resultados obtenidos y por ello en los análisis realizados en los laboratorios del Real Seminario bergarés por JUAN JOSE DE ELHUYAR –con la probable colaboración de su hermano FAUSTO– ambos debieron de utilizar un proceso operativo más correcto.

Así puede deducirse de lo que acerca de esa cuestión figura en la *Memoria* redactada por ellos para anunciar el descubrimiento del wolframio y para dar a conocer las diversas etapas de la labor que les permitió conseguirlo. En la primera de dichas etapas se llevó a cabo la determinación cuantitativa de los componentes incluidos en la primera materia que iba a ser utilizada: una muestra de ella, pesada exactamente, fué disgregada por fusión alcalina (con carbonato sódico) y sobre el disgregado resultante en tal fusión se realizaron luego las operaciones precisas para separar y aislar los diversos componentes –óxidos de hierro y manganeso y wolframato sódico transformado luego en anhídrido wolfrámico ($W0_3$)– cuyos pesos respectivos fueron determinados a continuación. Los resultados obtenidos figuran en la siguiente relación[52]:

Alabandina (bióxido de manganeso).....	22	granos
Cal de hierro (óxido ferroso).....	12 1/2	granos
Materia amarilla (trióxido wolfrámico)	65	granos
Residuo de cuarzo y estaño (ganga estéril)	2	granos
TOTAL.....	102 1/2	granos

Los valores precedentes, aunque muestran un ligero error (2,5 por 100) y difieren moderadamente de los obtenidos en fechas más recientes utilizando las técnicas analíticas modernas, son sin embargo suficientemente correctos y permiten confirmar que el mineral

(51) Véase lo indicado sobre este procedimiento en el texto correspondiente a la nota 4.

(52) Esos resultados y el conjunto de operaciones que condujeron a obtenerlos, figuran en la *Memoria* de los ELHUYAR titulada: *Análisis químico del Wolfram y examen de un nuevo metal que entra en su composición*, publicada en los *Extractos* de la R. Soc. Bascongada del año 1783, pág. 61 - 62.

ensayado era en efecto una wolframita, según había podido mostrar el análisis cualitativo que se había realizado con anterioridad a este ensayo cuantitativo. Además, una nueva confirmación de cuanto se acaba de exponer se consiguió con el análisis completo –cualitativo y cuantitativo– de otra muestra similar procedente de Schlakenwald (Bohemia).

Tras de conocer exactamente los componentes de la materia prima elegida para la labor que había de llevarles al aislamiento del nuevo metal cuya existencia prejuzgaban, los ELHUYAR iniciaron el desarrollo de las demás etapas que formaban parte del proceso establecido previamente por ellos para el logro de tal finalidad. Alargaría en exceso esta nota informativa el incluir en ella todos los detalles correspondientes a cada una de esas etapas, durante las cuales consiguieron ir eliminando de la mencionada materia prima el hierro y el manganeso, obteniendo, tras de esa eliminación, un wolframato alcalino que por acción del ácido nítrico transformaron luego en ácido túngstico o wolfrámico: este modo de proceder los permitió preparar dicho ácido con una escasa proporción de impurezas adicionales(53).

Sin embargo, para asegurar el éxito de su labor, en otra etapa realizada a continuación llevaron a cabo la purificación total del referido ácido. Unas veces utilizaron para ello redisoluciones y reprecipitaciones sucesivas del mismo (por acción alternante de álcalis y de ácido nítrico); y en otros casos prefirieron formar un wolframato amónico, tratando el ácido wolfrámico con amoníaco concentrado. Uno u otro de tales procedimientos les condujo a conseguir la purificación total de este último ácido,que constituía el producto fundamental e imprescindible para alcanzar favorablemente el fin perseguido.

Calcinando a fuego fuerte el ácido puro, obtuvieron un trióxido de wolframio cuya reducción les permitió separar el metal que entraba en su composición; y el mismo resultado les proporcionó la

(53) Vease la Ob. cit. nota anterior, capítulos VIII a X.

reducción de idéntico trióxido cuando este procedía de descomponer por el calor el wolframato amónico. En uno y otro caso la mencionada reducción se consiguió mezclándolo con carbón en un crisol cerrado y sometiéndolo a la acción del calor: el desarrollo de esa operación fue descrita del siguiente modo por quienes la realizaron[54]: *Habiendo puesto otros cien granos de este polvo* (el trióxido antecitado) *en un crisol de Zamora, guarnecido con carbonilla y bien tapado, a un fuego fuerte en el cual estuvo hora y media, encontramos rompiendo el crisol después de enfriado un botón que se reducía a polvo entre los dedos. Su color era gris, y examinándolo con lente, se veía un conjunto de glóbulos metálicos entre los cuales había alguno del tamaño de una cabeza de alfiler cuya fractura era metálica y de color de acero. Pesaba sesenta granos y por consiguiente había disminuído de cuarenta. Su pesadez específica era del: 17,6.*

De manera tan sencilla y mediante párrafos exentos de ampulosidades innecesarias, pero en cuya redacción no falta ni sobra ninguna palabra, dieron a conocer los hermanos ELHUYAR el importante resultado conseguido en sus investigaciones: ese favorable resultado revela tanto el profundo conocimiento de la Química que ambos poseían, como su fino instinto para las tareas de investigación y su excepcional habilidad para la realización de trabajos de laboratorio. Esos trabajos, dedicados a conseguir el aislamiento de un metal cuya probable existencia habían predicho intelectuales tan destacados como SSCHEELE y BERGMAN, permitió a nuestros compatriotas superar a estos en la pretensión de lograr el mencionado aislamiento, operación en la que los dos químicos suecos fracasaron por no haber llevado a cabo una purificación suficiente del trióxido que utilizaban, lo que les condujo a emplear una mezcla de ese trióxido con crecidas cantidades de wolframato alcalino, mezcla de la que no es posible separar, por simple reducción, el elemento metálico que deseaban aislar[55].

(54) Así consta en la *Memoria* citada en la nota 52, capítulo XI, punto 4, pág. 80.

(55) Así puede deducirse de la comparación entre los productos obtenidos por disgregación en los ensayos de los químicos suecos y en los realizados en el laboratorio de Bergara. Datos más completos en: Dr. MOLES ORMELLA Ob. cit. nota 24, pág. 83.

ANALISIS QUIMICA

DEL VOLFRAM,

Y EXÁMEN

DE UN NUEVO METAL,

QUE ENTRA EN SU COMPOSICION,

POR

DON JUAN JOSEF Y DON FAUSTO DE Elhuyar, de la Real Sociedad Bascongada y de la Academia de Ciencias, Inscripciones y Bellas Letras de Tolosa.

EN VITORIA: Por Gregorio Marcos de Robles y Revilla, Impresor de la misma Real Sociedad.

Fig. 5.- Portada de la «Memoria» donde se expone el descubrimiento del Wolframio.

Una vez llevada a feliz término su labor, los hermanos ELHUYAR se apresuraron a comunicar sus resultados al mundillo científico de la época, comenzando por informar acerca de éstos a quienes habían suscitado en ellos el deseo de alcanzar tales resultados. SCHEELE, al conocerlos, se limitó a afirmar: *Celebro que el señor LUYARTE haya obtenido regulum tungsten*; pero el profesor BERGMAN fue más explícito en sus afirmaciones, y después de reseñar algunos trabajos del químico español que fue su alumno en Uppsala, nos dejó el siguiente relato que figura en sus *Opuscula Physica et Chemica*(56): *«... sometida a fuego intensísimo la tierra ácida separada de la piedra* (se refería a la wolframita que había sido utilizada) *por el modo acostumbrado, junto con el flogisto, al fin obtuvo el régulo metálico»*.

También HJELM, quien según ya indicamos en un lugar anterior había sido en Suecia profesor de Docimasia del mayor de los ELHUYAR, escribió acerca de lo realizado por éste: *«El señor DELUYAR ha descubierto después un nuevo metal en la tierra de la Piedra pesada, al que ha dado el nombre de wolframio»*(57). Creemos interesante señalar que los estudios de nuestro compatriota junto a HJELM contribuyeron, muy probablemente, de modo excepcional, al logro del citado descubrimiento, casi coincidente con el del molibdeno, llevado a cabo en 1783 por el mencionado químico escandinavo.

La noticia del hallazgo realizado por sus dos colegas españoles alcanzó pronto amplia difusión, y casi al mismo tiempo que se conocía en Suecia, ese conocimiento llegó a diversos países de la Europa culta. En Francia lo difundió la Academia de Ciencias, Inscripciones y Bellas Letras de Toulouse, publicándolo en 1784; y simultáneamente el BARON DE LAPEYROUSE recibió la *Memoria* de los descubridores, que traducida al francés fue publicada por el ABATE ROZIER en su *Journal de Physique*. También se incluyó y

(56) Esos *Opúsculos* se publicaron en Leipzig (Alemania) el año 1790, cuando ya había fallecido BERGMAN.

(57) El texto mencionado lo recoge STIG RYDEN en su Ob. cit. nota 49.

comentó el aislamiento del Wolframio en el *Cours d'Histoire Naturelle et de Chimie* de FOURCROI, en la *Chimie appliquées aus arts* de CHAPTAL, y en la famosa *Enciclopedia Francesa* de D'AALEMBERT[58]. Una vez traducida al inglés, dicha *Memoria*,la editó en ese país el químico CHARLES CULLEN, el año 1785; y un año más tarde fue publicada también en Alemania (en su versión tudesca) por ALBRECHT G. GREEN.

Parece probable que por haber partido pronto de Bergara el mayor de los ELHUYAR, haya sido su hermano FAUSTO el principal autor de la *Memoria* a que nos venimos refiriendo y el que se preocupó de hacerla llegar a los medios científicos de la época. No es extraño que así haya ocurrido, por la importante colaboración de éste en las tareas que condujeron al descubrimiento recogido con todo detalle en la misma. Estas actuaciones y cuanto se refiere a la intervención del menor de esos hermanos en la tarea realizada por ambos, intervención que algunos han tratado de negar o minimizar, incomprensiblemente[59], era natural que ocurriese por la permanente unión personal y cultural que simpre mantuvieron esos ilustres personajes: la redacción –o al menos la revisión y corrección definitiva de la *Memoria* de que nos estamos ocupando– fue probablemente el último servicio que FAUSTO DE ELHUYAR prestó a su hermano mayor, con el cual ya nunca más volvería a encontrarse.

* * *

El Wolframio que habían aislado nuestros compatriotas el año 1783, no pasó entonces de ser, únicamente, una curiosidad científica y un componente más del grupo de los metales carentes de toda utilidad práctica; y eso mismo continuó siendo durante más de cien

(58) En el libro de FOURCROI, tomo II –publicado en París el año II de la República– figura en las págs. 441 y sigts. CHAPTAL lo cita en el tomo II, págs. 436-437. La Enciclopedia francesa lo recoge en el tomo I (edición de Padua, año 1786), pág. 220 y sigts.

(59) Quienes niegan o ponen en duda la posibilidad de que ambos hermanos colaborasen en esta labor, subestiman la preparación científica del menor de ellos y olvidan que éste, junto a sus conocimientos de Química teórica y de Análisis químico –de los que había dado muestras en otras tareas, según prueba el examen de diversas publicaciones suyas– poseía una notable habilidad para los trabajos de laboratorio, junto con excelentes dotes de organizador, que puso de manifiesto permanentemente a lo largo de su larga y eficiente labor profesional.

años. Pero desde el primer decenio del corriente siglo, y como consecuencia de los trabajos de varios investigadores –entre los que han destacado MUSAT, TAYLOR y W. D. COOLIDGE– tanto dicho metal como sus aleaciones y alguno de sus derivados, constituyen productos técnicos e industriales de excepcional importancia: hoy puede afirmarse, sin riesgo de error, que el uso y las aplicaciones del Wolframio han permitido crear modos de vida totalmente imposibles antes de haberse llegado a su utilización práctica en diversas aplicaciones.

Por esta razón, si el hecho de haberlo aislado por vez primera proporcionó a los ilustres químicos españoles que lo consiguieron toda clase de elogios y distinciones cuando ese metal carecía de toda utilidad para perfeccionar las vivencias humanas, es fácil colegir la resonancia universal atribuible a ese descubrimiento en los momentos actuales, en los que toda realización de tipo utilitario goza de especial importancia, puesto que ese aspecto predomina sobre cualquier otro carácter, por importante que este sea.

La gloria, los honores –e incluso el provecho– que hubiesen alcanzado actualmente los ELHUYAR serían, desde este punto de vista, infinitamente superiores a cuantos les fueron otorgados en su época. Pero ni el éxito entonces alcanzado, ni las ventajas espirituales (que no materiales) derivadas del mismo, han sido capaces de asegurar un mínimo –y aunque sólo fuera ese mínimo– de honesta felicidad a quienes consiguieron el aludido éxito; cabe buscar una explicación a este despropósito en el hecho de que muy a menudo tanto los héroes como los sabios han sido víctimas del rencor o de la envidia de quienes no pudieron alcanzar su nivel, y por ello han tenido que soportar desencantos y amarguras capaces de convertirles en víctimas de sus propios éxitos.

Así le ha ocurrido plenamente a JUAN JOSE DE ELHUYAR, y aunque en menor escala, también el desafecto y las críticas malévolas o las censuras inmotivadas y malignas hicieron mella en los sentimientos y en las actuaciones de su hermano FAUSTO. Por tales razones quisiéramos que el emocionado recuerdo y el cálido homenaje que hoy les dedicamos en la celebración del bicentenario de su

memorable descubrimiento, sirviesen de compensación a pasadas incomprensiones y reafirmasen, a la vez, el derecho de tan eminentes intelectuales a ostentar una posición privilegiada entre quienes estuvieron y están ahora implicados en el proceso histórico correspondiente a las actividades químicas españolas.

EXPOSICION Y COMENTARIO TECNICO SOBRE LA MEMORIA PRESENTADA POR LOS HERMANOS ELHUYAR CON MOTIVO DEL DESCUBRIMIENTO DEL METAL WOLFRAMIO

Manuel Laborde Werlinden.

Ingeniero Industrial.
Miembro de la R. Sociedad Bascongada.

EXPOSICION Y COMENTARIO TECNICO SOBRE LA MEMORIA PRESENTADA POR LOS HERMANOS ELHUYAR CON MOTIVO DE SU DESCUBRIMIENTO DEL METAL TUGSTENO O WOLFRAMIO

Por MANUEL LABORDE WERLINDER

RESUMEN

El presente trabajo, además de ofrecer una reproducción fotográfica completa de la «Memoria» en que los ELHUYAR describieron el proceso químico utilizado por ellos para aislar el Wolframio, contiene un comentario técnico sobre cada uno de los capítulos de dicha «Memoria», presentando en un cuadro final la formulación de las reacciones químicas desarrolladas a lo largo del mencionado proceso metalúrgico.

LABURPENA

Lan onek, ELHUYARtarrek Wolframioa banatzeko erabili zuten aldaketa kimikoa xeaztu zuten «Memoria» ren argazkidun birjapen osoa eskainiaz beste, aipaturiko «Memoria» onen atal bakoitzari buruzko irazkina ere badu, adierazitako metalgintzazko eraso orretan zear garatu diren aldaketa kimikoen esakera azken laukian aurkeztuz.

RESUME

Ce travail offre non seulement une reproduction photographique complète de la «Memoire» dans lequelle les ELHUYAR décrivirent le processus chimique qu'ils utilisèrent pour isoler le Wolfram, mais également un commentaire technique sur chacun des chapitres de cette «Mémoire», avec la présentation, dans un tableau final, de la formulation des réactions chimiques développées au cours de ce processus métallurgique.

SAMMANFATTNING

Föreliggande arbete erbjuder, förutom en fotografisk reproduktion av skriften «Memoria», där bröderna ELHUYAR plubicerade den kemiska process som använts vid isolering av metallen Volfram, en teknisk kommentar över kapitlen i «Memoria» och den kompletta kemiska formeln över den metalurgiska processen.

Invitado, el año 1962, a presentar un trabajo con motivo del homenaje al inolvidable y sabio Profesor D. Telesforo de Aranzadi (q.e.p.d.), creí oportuno referirme a uno de los descubrimientos científicos de mayor resonancia mundial acaecido a fines del siglo XVIII en su misma villa natal de Vergara (Guipúzcoa).

Como ya es sabido, los hermanos Juan José y Fausto de Elhuyar y Lubice, nacidos en Logroño, hijos de vascos y miembros de la «Real Sociedad Vascongada de los Amigos del País», el año 1783, siendo profesores de mineralogía y metalurgia del «Real Seminario de Vergara», descubrían en sus laboratorios el metal tungsteno o wolframio, hecho del que ahora se cumplen doscientos años.

Todas las obras, enciclopedias y textos de química de autores tanto nacionales como extranjeros, al referirse en su parte histórica al tungsteno o wolframio, citan a los hermanos Elhuyar como des-

cubridores de este metal. También en distintas épocas, eminentes investigadores especializados en química, minería, metalurgia o historia en general, han publicado interesantísimos trabajos o monografías referentes a este descubrimiento y entre los cuales podemos citar a Almunia, Carracido, Fages, Fredga, Gálvez Cañero, Gárate, Gren, Mendizábal, Moles, Rydén, Silván, Urquijo, Weks y Whitaker.

Aunque también el autor de este trabajo se ha referido en más de una ocasión a ese mismo tema, ha creído interesante dar a conocer la fiel reproducción fotográfica del texto de la famosa Memoria, en la que, los eminentes químicos hermanos Elhuyar, exponen su descubrimiento. Las páginas originales de dicha Memoria están incluidas en un volumen de los «Extractos de las Juntas Generales» celebradas por la «Real Sociedad Vascongada de los Amigos del País». Este volumen, encuadernado en pergamino, se publicó en Vitoria el año 1783. Asimismo se editaron en Vitoria, ese año, unas separatas de la Memoria, cuya portada se ha publicado en varias ocasiones. Tanto de los «Extractos» como de la separata mencionada, existen hoy contados ejemplares, catalogados como muy raros en el mercado de libros antiguos.

La paginación de esta Memoria original, la primera en el mundo, en la que se da a conocer el proceso químico de obtención del metal tungsteno o wolframio, corresponde a las comprendidas entre las páginas 46 y 88, ambas inclusive, en el tomo de los «Extractos» de 1783 cuya portada, también incluímos en la reproducción.

EXTRACTOS
DE LAS
JUNTAS GENERALES
CELEBRADAS
POR LA
REAL SOCIEDAD BASCONGADA
DE LOS
AMIGOS DEL PAIS
EN LA CIUDAD DE VITORIA
POR SETIEMBRE DE 1783.

CON LICENCIA.
EN VITORIA: Por Gregorio Marcos de Robles y Revilla, Impresor de la misma Real Sociedad.

mente sus inconvenientes. Con las caxas de ensanche propuestas se logran todas las ventajas que se pueden desear para el mejor gobierno de las abejas. Deben desterrarse las colmenas hechas de troncos de árboles, que se amontonan unas sobre otras sin poderse manejar, y sin recurso á los medios que dexamos propuestos.

COMISIONES SEGUNDAS de Ciencias y Artes útiles.

NUMERO I.

Analisis quimico del volfram, y exámen de un nuevo metal, que entra en su composicion por D. Juan Joséf y Don Fausto de Luyart de la Real Sociedad Bascongada.

§. I.

EL volfram es una de las substancias singu-

lares del reyno mineral, sobre cuya composicion han variado mucho las opiniones de los mineralogistas. Henckel (*a*) dice en su piritologia que es una mina de estaño arsenical y ferruginosa. Cronsted (*b*), y Valerio (*c*) lo han mirado como una alabandina mezclada con hierro y estaño. Justi (*d*) asegúra que contiene hierro, arsénico, algo de estaño y una tierra no metálica, á los quales añade aun Baumer (*e*) azufre y tierra caliza. Scopoli (*f*) dice que es una mina de estaño, que dá veinte y ocho libras por quintal. Mr. Sage (*g*) piensa que es una combinacion del hierro con el basalto, y otros autores lo hacen compuesto de otras varias mezclas. Pero el único que ha exâminado con atencion este fosil es

(*a*) Pyritologie cap. 9.
(*b*) Försök til mineralogie eller mineral rikets upsällinng. § 117.
(*c*) Sistema mineralogicum tom. 1. fol. 145.
(*d*) Gruntlriss des mineral reichs fol. 58.
(*e*) Naturgeschichte des mineral reichs tom. 1. fol. 448.
(*f*) Enleitung zur Kenntniss und Gebrauh der Fossilien fol. 104.
(*g*) Elemens de mineralogie docimastique tom. 2. fol. 109.

es Lehmann (*b*), que refiere una multitud de experimentos, de los quales concluye que está compuesto de una tierra vitrescible combinada con mucho hierro, y una porcion muy pequeña de estaño. Los experimentos siguientes harán ver que lo que este autor llama tierra vitrescible tiene propiedades muy diferentes de las que debieran caracterizarla como tal, y que el producto ferruginoso contiene otra materia que él no conoció.

Este fosil, que los alemanes han llamado *wolfram ó wolfarth*, y cuyo nombre se ha traducido en latin por *spuma lupi*, solo se ha encontrado hasta ahora en las minas de estaño; pues aunque varios autores quieren hacerlo mas comun, es un error que proviene de que confunden algunas minas de hierro espejosas con el verdadero volfram, como se conoce por sus descripciones, y por las piezas que con freqüencia se hallan en los gavinetes baxo de este nombre. Por los malos efectos que produce esta materia en las fundiciones de los minerales de estaño, de los quales es muy dificil el separarla por los lavages, á cau-

(*b*) Physicalisch chymische Schriften fol. 275.

causa de su grandisima pesadez, le han dado tambien algunos el nombre de *lupus jovis*. No conocemos á este fosil ningun nombre español, ni tenemos noticia de que se haya hallado aun en el pais; por lo que nos vemos precisados á usar del aleman, hasta que con el tiempo pueda descubrirse otro mas castizo.

§. II.

Este fosil es de un color negro pardusco. Se encuentra en masas, disperso y cristalizado en prismas hexâedros chatos apuntados con quatro caras, y estas apuntaduras terminadas en bisel. Interiormente es resplandeciente, y de un lustre que se acerca al metálico. Su fractura es hojosa con hojas chatas, pero algo confusas, y por algunos lados mas desigual que hojosa, y muy rara vez estriada. Quando la fractura es hojosa se observan partes separadas testáceas. Sus fragmentos son ángulares indeterminados con bordes poco agudos. Es siempre opaco. Raspándolo dá un polvo pardo rojizo obscuro. Es blando, y extremamente pesado, y su pesadez expecifica es : : 8 : 6, 835.

El wolfram que hemos empleado en los experimentos siguientes tenia estos caractéres, y era de las minas de estaño de Zinnualde en las fronteras de la Saxonia, y de la Bohemia.

§. III.

1. Por si solo no puede fundirse con el soplete, solo se redondean los ángulos, pero el interior conserva su extructura y color sin alterarse.

2. Con la sal microcósmica se funde con efervescencia, y forma un vidrio de un roxo jacinto en la llama exterior, y mucho mas obscuro en la interior.

3. Con el borax hace tambien efervescencia, y forma en la llama interior un vidrio de un amarillo verdoso, que en la exterior se vuelve rojizo.

4. Habiendo puesto una porcion de wolfram en un crisol á un fuego fuerte durante una hora se hinchó, quedó esponjoso, y de color pardusco, tomó una semivitrificacion, y era atraible por el iman.

5. Mezclado en partes iguales con el nitro, y echado en un crisol roxo *detona*, ó por

por mejor decir hierve con una llama azul en los bordes, y se levantan vapores nitrosos. Echándolo despues en agua se disuelve en parte, y unas quantas gotas de ácido producen en esta disolucion un precipitado blanco.

§. IV.

1. Habiendo puesto al fuego en un crisol dos ochavas de wolfram molido con quatro de alkali vegetal se fundió parte con bastante facilidad; y habiendo vaciado esta mezcla sobre una chapa de cobre, quedó en el crisol una porcion negra, que despues de bien *edulcorada* pesaba 37. granos.

2. Lo que cayó sobre la chapa se echó despues sobre el agua destilada, que habia servido para *edulcorar* el residuo del crisol, y filtrado el licor quedó sobre el filtro un polvo de color mas claro que el anterior, y que despues de bien lavado pesaba 9. granos. De esto resulta que la porcion disuelta por el alkali equivale á 98. granos.

3. El residuo negro que quedó en el crisol era atraible por el iman, y ensayado por medio del soplete daba con la sal microcósmi-

ca un vidrio de color amarillo verdoso en la llama interior, y en la exterior una bolita, que al enfriarse presentaba un color roxo carmesí, y despues quedaba de un amarillo rojizo. Este último fenomeno nos indicó en esta materia una mezcla de hierro y alabandina. (*i*) Para separar de este residuo la parte de vol-

(*i*) Este fenomeno curioso es muy útil para descubrir la alabandina mezclada con el hierro en qualquier estado que éste se halle. Es constante que la llama exterior del soplete calcina en general los metales, y que la interior les dá una porcion de flogisto. Hay muy poca diferencia en los efectos que producen estas dos llamas sobre el hierro, y en ambas dá éste á la sal microcósmica un color verde mas ó menos cargado segun la cantidad que se emplea; pero á la alabandina la llama exterior le dá un color roxo carmesí, que se desvanece en la interior. Siendo esto asi es facil explicar la mudanza del color carmesí en amarillo rojizo en la mezcla de estas dos materias. La alabandina calcinada en la llama exterior presenta el color carmesí, que le es propio en este estado; pero al enfriarse quita al hierro una porcion de su flogisto, y con ella pierde su color, y el hierro privado de esta parte dá un color amarillo de miel a la sal microcósmica. Si en la mezcla hay mayor cantidad de alabandina que de hierro, como sucede en el caso actual, no hallando aquella todo el flogisto necesario, es muy natural el que de al amarillo un matiz de roxo, y que de este resulte el amarillo rojizo.

La alabandina es un mineral negro, que varia mucho en quanto a su aspecto y figura, y es de mucho uso

volfram que podia haber quedado sin descomponerse, y exponerlo de nuevo á la operacion, lo desleimos en agua; pero viendo que se sostenia con facilidad en ella, abandonamos nuestro intento, conociendo que debia ser muy poco ó nada lo que quedaba sin descomponer.

4. El otro residuo que quedó sobre el filtro lo atria tambien el iman; pero su color era mas claro que el del anterior, y su accion sobre la sal microcósmica indicaba contener mucha menos mezcla de alabandina.

5. Sobre la disolucion, (§. IV. n. 2.) que pasó clara por el filtro, echamos poco á poco ácido nitroso, y al instante se formó un precipitado blanco, que *edulcorado* varias veces, despues de haber separado el licor, conservaba un gusto dulce al principio, y des-

en las fábricas de vidrios y cristales, para quitarles el color verde, que sin esto sacarian. Gahn y Bergmann quimicos suecos, han descubierto últimamente que esta materia es la cal de un metal particular distinto de todos los demas que se conocen, y han dado medios para reducirla al estado metálico, é indagado varias de sus propiedades, como puede verse en el segundo tomo de los opúsculos físico quimicos del segundo. Este ilustre escritor ha dado el nombre de magnesium á este nuevo metal,

despues picante y amargo, que ocasionaba una sensacion desagradable en la garganta, y cuya disolucion en el agua hacia rojear el papel azul de girasol. No pudimos determinar por entonces con exactitud la cantidad de este precipitado, porque observamos que se disolvia bastante en las aguas de *locion*. Indagaremos mas adelante su naturaleza.

§. V.

1. Logrados estos resultados por la via seca, pasamos á examinar esta materia por la húmeda, y para esto pusimos en una redoma de vidrio cien granos de volfram molido, sobre el qual echamos una porcion suficiente de ácido marino, para cubrir el polvo hasta el grueso de un dedo. Esta redoma la colo-

somándolo del nombre magnesia, que ordinariamente se dá en latin a su mineral, y haciendolo neutro para distinguirlo de una tierra particular que tiene este mismo nombre. Nosotros podemos evitar este equivoco, llamando alabandina al metal, y al mineral cal de alabandina, con especificacion del hierro ú otras materias con que se halle mezclado, y conservar el nombre de magnesia a la tierra. En este sentido emplearemos á lo menos por ahora estas voces.

locamos en un baño de arena; y habiendo hecho hervir el licor durante una hora, observamos que el polvo se volvia amarillo. Esta particularidad, y las propiedades ácidas que reconocimos en el precipitado blanco (§. IV. n. 5.) nos hicieron sospechar desde luego que la materia de que provenia este color podria ser el producto particular que Scheele quimico sueco, ha encontrado nuevamente en una piedra llamada *tungstene* ó piedra pesada. (k)

Nuestra sospecha se hizo mas verosimil quando habiendo dexado reposarse el polvo, decantado el licor ácido, y *edulcorado* el residuo con agua destilada, echando despues alkali volátil caústico, desapareció al instante el color amarillo, y quedo diáfano el licor. En vista de esto decantamos este líquido, y despues de haber *edulcorado* el residuo con agua destilada, lo volvimos á hacer hervir con nuevo ácido, que presentó los mismos fenomenos que el primero, y lo mismo el alkali volátil con que se repitió despues la operacion anterior, y así alternamos con el ácido

(k) Journal de phisique. Febrier 1783.

do y el alkali volátil, hasta que solo quedó un poco de polvo, que ni en el uno ni en el otro quiso disolverse, y el qual pesaba dos granos.

2. Este pequeño residuo era en parte quarzoso, y en parte parecia cal de estaño por el color lacteo que quedaba al enfriarse al vidrio, formado por medio del soplete con esta materia y la sal microcósmica. Sin embargo no podemos asegurar que fuese verdaderamente estaño, porque su pequeña cantidad no permitió el hacer los experimentos necesarios para confirmarlo.

3. Despues juntamos las disoluciones ácidas con sus aguas de locion correspondientes, y las hicimos evaporar hasta reducirlas á unas quatro onzas, y lo mismo se hizo con las alkalinas, pero éstas no se evaporaron.

4. Dispusimos del mismo modo otras dos disoluciones por el ácido vitriólico, y por el nitroso, de las quales la primera tomó un color azul, y la segunda amarillo, lo que nos confirmó aun mas en lo que sospechabamos; pero como estas disoluciones se hacian con mas lentitud que la marina, las abandonamos, para seguir con ésta nuestras indagaciones.

To-

5. Tomamos despues la octava parte de la disolucion ácida, (§. V. n. 3.) y habiéndola ensayado con el alkali prusiano nos dió un azul muy abundante; pero conociendo que en esta disolucion habria alabandina, y sabiendo que ésta se precipita juntamente con el hierro, recurrimos á otro medio, por el qual pudiesen separarse estas dos materias. (1) Para esto tomamos la disolucion restante, en la qual echamos una onza de ácido marino. Como habia disminuido mucho por esta operacion

(1) Bergmann propone dos metodos para hacer esta separacion. El primero es evaporar á seco la disolucion, calcinar el residuo, y echar sobre el una porcion de ácido nitroso con un pedazo de azucar: en esta operacion el acido disuelve facilmente la alabandina, y con dificultad el hierro. El segundo se reduce á precipitar ambos metales por medio del alkali prusiano; de lo qual resulta que la alabandina que se combina con la parte colorante del azul de prusia, forma un compuesto soluble en el agua, y asi puede separarse del hierro por los lavages; pero ambos metodos tienen sus inconvenientes. En el primero el ácido nitroso disuelve parte del hierro, y asi no es enteramente exacto: y el segundo, aunque indica con facilidad la cantidad de hierro, como la alabandina, vá mezclada en las aguas con la sal neutra que se ha formado en la precipitacion, no es posible determinar su cantidad, sino con mucho trabajo; por lo que el metodo que hemos empleado nos ha parecido mas apropósito para este fin.

(pues fue preciso reducirlo casi á seco) echamos sobre el residuo quatro onzas de agua destilada, y despues de haber saturado el exceso de ácido con alkali fixo hasta que empezaba á enturbiarse el licor, pusimos la redoma en un baño de arena, y la hicimos hervir por espacio de un quarto de hora. Al paso que se calentaba la disolucion se formó un precipitado muy abundante, y habiéndola filtrado pasó clara y sin color, y lo que quedó sobre el filtro, que pesaba doce granos, era atraible por el iman despues de calcinado, y el vidrio que formó con la sal microcósmica no dió indicio alguno de contener alabandina.

6. Habiendo exâminado despues la disolucion clára por medio de unas gotas de alkali prusiano dió un precipitado pardusco, sin el menor átomo de azul; por lo que pasamos á precipitarla enteramente, sirviéndonos del alkali fixo vegetal no caústico, y esto se hizo en tres tiempos, haciendo dar cada vez un hervor al liquido. Los dos primeros precipitados ensayados por medio del soplete, dieron con la sal microcósmica vidrios de color carmesí como la alabandina mas pura en

la llama exterior, y en la interior desaparecía el color, y quedaban diáfanos. El tercero daba tambien con esta sal un vidrio del mismo color, pero que enfriándose quedaba algo lácteo, y que en la llama interior se conservaba tambien blanquecino. Este fenomeno nos indicaba una porcion, aunque infinitamente pequeña, de tierra caliza, ó de cal de estaño en esta materia; pero mas nos inclinamos á que fuese la primera, porque á ser cal de estaño no hubiera aguardado á precipitarse la última. En quanto á la tierra caliza tampoco podemos asegurar su origen; acaso provendría de las aguas que habiamos empleado, sinembargo de haberse puesto el cuidado posible en su destilacion. Los tres precipitados reunidos pesaban veinte y quatro granos y medio, y por la calcinacion se reduxeron á diez y nueve y quarto de cal negra. Pero si añadimos á esto lo correspondiente á la octava parte de la disolucion que precipitamos separadamente por el alkali prusiano, el total de la alabandina en estado de cal negra será veinte y dos granos, y el del hierro trece y medio.

7. Acabado esto, tomamos la mitad de

la disolucion alkalina (§. V. n. 3.), sobre la qual echamos gota á gota ácido nitroso muy desleido en agua, y se formó al instante un precipitado blanco copioso. Decantada la disolucion, se echó agua destilada sobre el precipitado para edulcorarlo; pero viendo que se disolvía parte de él, y siendo nuestro ánimo determinar la cantidad, volvimos á echar sobre él la disolucion que habiamos decantado, para recoger lo que se habia disuelto, y la hicimos evaporar hasta que quedó en seco. Luego recogimos el residuo, y lo pusimos en una cazuelilla de barro dentro de la mufla de un horno de copêla, y así se evaporó el nitro ammoniacal, y quedó una materia amarilla de color de azufre, que pesaba veinte y ocho granos. Como esta cantidad provenía de la mitad de la disolucion, resultaba que los cien granos de volfram, contenian cincuenta y seis de esta matéria; pero habiendo observado que el ondon de la cazuelilla quedaba amarillo la rompimos, y vimos que esta materia habia penetrado el barro del grueso de una línea; por lo que repetimos esta operacion, sirviéndonos de un fondo de matras de vidrio en lugar de cazuelilla,

y nos aseguramos de este modo que el volfram contiene unos sesenta y cinco por ciento de esta materia.

De estos mismos ensayos repetidos varias veces así por la via seca, como por la húmeda resulta que el volfram está compuesto de alabandina, hierro, y una materia amarilla, cuyas propiedades expondremos luego. En quanto al quarzo, y el poco de estaño que hemos sospechado en el residuo insoluble, creemos deban mirarse mas como partes extrañas que esenciales á la composicion del volfram; pues no será mucho que próviniendo esta materia de unas minas de estaño, en que la matriz ordinaria es quarzo, se hallen mezclados con ella algunos átomos de estos dos, de modo que se hagan imperceptibles á la vista.

La proporcion de estos principios por la via húmeda es en cien granos de volfram.

Alabandina en estado de cal negra. . . . . 22. granos.

Cal de hierro. . . . . 13.$\frac{5}{8}$

De la materia amarilla. 65.

Re-

so formar de nuevo el volfram, reuniendo estos principios en las proporciones en que los hemos hallado; pero esta es una operacion que no hemos podido llegar á efectuar. No hemos hallado, ni vemos ningun medio para hacerlo por la via húmeda, y la dificultad de fundir el hierro y la alabandina, y aun mas la materia amarilla, (que es mayor como se verá luego) son obstáculos que no hemos podido vencer para lograr nuestro intento por la via seca.

El exámen que hemos hecho de esta materia amarilla del precipitado blanco, producido por el ácido nitroso en la disolucion alkalina fixa, (§. IV. num. 5.) y del que ocasionó el mismo ácido en la disolucion alkalina volátil, (§. V. num. 7.) nos ha acabado de convencer que estos productos son enteramente semejantes á los que obtuvo Scheele (*m*) en su analisis de la piedra pesada, y para mayor seguridad los hemos comparado con los que hemos sacado por el mismo método de una piedra pesada de las minas de *Schlac-*

(*m*) Journal de phisique Fevrier 1785.

Residuo de quarzo y estaño. . . . . 02.

102.$\frac{5}{8}$

Aunque el producto en hierro y alabandina por esta via parezca mayor que el que sacamos por la seca, que solo eran quarenta y seis granos en todo, sinembargo de que el ácido marino volatiliza siempre algo de hierro, debe considerarse que el crisol no pudo lavarse tan perfectamente que no quedase algo pegado á sus paredes, y que ademas de esto el hierro y la alabandina, logrados por la via seca, se acercan al estado regulino, y que los de la húmeda están mas calcinados. De esto mismo proviene que la suma de los productos que aquí se indican es mayor que la de los cien granos de volfram de que provienen. La materia amarilla contribuirá tambien algo á esta diferencia; pues no sabemos si en el volfram se halla precisamente en este mismo estado.

Para completar este analisis seria preci-

so

Schlackenwalde en la Bohemia (*n*), y se han hallado ser la misma cosa. Sinembargo no podemos disimular que nuestras experiencias nos han hecho ver que lo que dicho autor y Bergmann han mirado como sal simple ácida, es una sal muy compuesta, que varía segun los procedimientos que se emplean para formarla, como se verá por los experimentos siguientes hechos con la materia amarilla.

§. V I.

Para poder hacer con formalidad este exámen nos propusimos recoger una buena porcion de esta materia amarilla. Con este fin fundimos seis onzas de volfram con otro tanto de alkali vegetal, disolvimos esta mezcla en agua destilada, filtramos el licor, y lo evaporamos á seco. De este modo logramos una sal blanca, sobre la qual echamos, despues de haberla molido bien, ácido nitroso, y se puso á hervir en un baño de arena, y con esta operacion se volvió amarillo el pol-

(*n*) Cien granos de esta piedra dieron sesenta y ocho de materia amarilla, y treinta de cal.

polvo. Decantamos despues el licor, y echamos sobre el residuo nuevo ácido, con el qual hicimos lo mismo que con el anterior, y esto se repitió tercera vez, para despojarlo de todo el alkali. El polvo que quedó lo calcinamos en la mufla de un horno de copela, y salió muy amarillo y puro.

§. VII.

1. Esta materia es enteramente insípida, y su pesadez específica es: : 1 ; 6, 12. (o). En-

(o) El método que hemos empleado para determinar la pesadez específica, así de esta materia, como de otras que veremos luego, es el siguiente: primero, se pone un frasquito de cristal bien seco en uno de los platos de una balanza delicada, y en el otro perdigones, ú otra qualquiera materia para hacer equilibrio, se introduce despues en él en pedacitos, ó en polvo una porcion de la materia sólida, cuyo peso específico se quiere conocer, y se tiene cuenta de su peso. Segundo, despues se llena el frasco de agua destilada, dexando dentro la materia que se exâmina, se anota el peso total de las dos, se substrahe de él el de la materia sólida, y la resta indica el peso del agua. Tercero: hecho esto se vacia la botella, se limpia bien, se vuelve á llenar de agua destilada, y se pesa. Substrayendo del peso del agua de esta tercera operacion el del agua de la segunda, la resta es el peso del agua que ocupaba en la tercera

2. Ensayada por sí sola con el soplete se conserva amarilla en la llama exterior, aunque sea sobre un carbon; pero en la interior se vuelve negra, y se hincha, pero no se funde.

3. Con la sal microcósmica hace efervescencia, y forma en la llama interior un vidrio

operacion el mismo espacio que la materia sólida en la segunda, y por consiguiente de volumen igual al suyo; y comparando esta resta con el peso de la materia sólida, el resultado es la pesadez específica de ésta.

Este método dá en general mayor pesadez específica á los cuerpos, que la balanza hidrostática, porque exâminándose en pedazos pequeños se disminuye mucho el número de sus poros; y así el volfram, que por la balanza hidrostática dá 6, 845, como queda dicho en su descripcion, por este otro método dá 6, 811, reduciéndolo á pedacitos del grosor de una lenteja. Con las materias reducidas á polvo fino, los resultados no son tan exactos y constantes: unas tienen mas peso específico que quando estan en pedacitos, y otras menos. Esta diferencia proviene de que en las que dán un resultado menor es difícil, por mas que se revuelva el frasco, que el agua llene bien todos los intersticios que quedan entre los granos del polvo; por esto el volfram reducido á polvo dá un resultado menor que por la balanza hidrostática: y en quanto á la mejor pesadez específica en polvo que en pedazos, solo se observa en las materias que en estado sólido son muy porosas, y en las que tienen alguna afinidad con el agua, que llena entonces bien todos los intersticios.

drio transparente de color azul, mas ó menos intenso, segun la proporcion, pero sin mezcla de roxo. En la exterior se desvanece enteramente el color, pero vuelve á recobrarlo en la interior. Si se repite muchas veces esta alternativa, ó se mantiene largo tiempo en qualquiera de las dos llamas sobre un carbon, llega á perder de tal modo el color, que es imposible el volvérselo á dar. Este efecto proviene del alkali de las cenizas, que por su combinacion le quita el color, como sucede añadiendo un poco el alkali fixo, ó de nitro á un globulo del mismo vidrio nuevamente formado, y cuyo color sea intenso, pues al instante lo dexan diáfano.

4. Con el borax hace tambien efervescencia, y forma un vidrio amarillo pardusco y transparente, que conserva este color en ambas llamas.

5. Con el alkali mineral hace tambien efervescencia, y se combina sin presentar fenomeno particular.

§. VIII.

1. Esta materia no se disuelve en el agua, pe-

pero triturándola con ella forma una emulsion, que atraviesa los filtros sin aclararse, y se mantiene largo tiempo sin depositarse. Solo se observa quando está muy cargada, que al cabo de algunos dias se forma hácia el hondon una nube mas densa que en lo demas del frasco, y al cabo de tres meses se conserva aun algo turbia.

2. Los ácidos vitriólico, nitroso y marino no tienen ninguna accion sobre ella, ni basta la trituracion para que se deslia y forme con ellos una emulsion. El ácido acetoso le dá un color azul, pero no la disuelve.

3. Esta materia se disuelve enteramente en el alkali vegetal caústico, no solo por la via seca, sino tambien por la húmeda, pero el resultado sale siempre con exceso de alkali. Si sobre esta disolucion se echan unas gotas de ácido nitroso, se forma al instante un precipitado blanco, que se vuelve á disolver agitando el licor, y echando de nuevo ácido vuelve á presentar el mismo fenomeno, y esto dura mientras la disolucion conserva exceso de alkali, pero el licor adquiere á proporcion mas amargura. Si se echa mas ácido de lo necesario para saturar este exceso, el pre-

precipitado que se forma no se redisuelve por mas que se revuelva, y filtrando la disolucion en este estado, queda sobre el filtro una sal blanca, y el licor que pasa claro, contiene nitro, y una porcion de esta misma sal. La sal que queda sobre el filtro tiene despues de edulcorada un sabor dulce al principio, y despues picante y amargo, y produce una sensacion desagradable en la garganta: se disuelve en el agua, y su disolucion hace rojear el papel azul de girasol.

Esta sal es semejante á la que sacamos por medio del ácido nitroso de la disolucion alkalina (§. IV. num. 5.), y es tambien la misma que obtuvo Scheel en su analisis de la piedra pesada (§. I. let. f.); á la qual dió el nombre de ácido, mirándola como un ácido simple. Aunque convenimos en que contiene un ácido, vamos á hacer ver que está combinado con una porcion de alkali, y del ácido precipitante, y que solo en este estado tiene propiedades ácidas.

§. IX.

Las propiedades de esta sal varían bastan-

tante segun las circunstancias que acompañan á la precipitacion, como podrá conocerse por lo que sigue.

1. Con el soplete se funde por sí sola, y con los fundentes presenta los mismos fenomenos que la materia amarilla.

2. Puesta á calcinar en una cazuelilla, despide un olor de ácido nitroso, y se vuelve amarilla; pero enfriándose queda blanca, insipida é insoluble, y éste residuo se funde por sí solo con el soplete.

3. Echando sobre una porcion de esta sal qualquiera de los ácidos vitriólico, nitroso ó marino, le dán un color amarillo, y en la disolucion filtrada se encuentra una sal neutra á base de alkali vegetal, respectiva al ácido que se ha empleado. Si esta operacion se hace en una retorta, y se emplea el ácido vitriólico, pasa al recipiente una porcion de ácido nitroso.

Si en lugar de echar el ácido sobre la sal, se echa sobre su disolucion, no se forma precipitado, ni aun haciendo hervir el licor, si es poca la cantidad de ácido; pero la disolucion pierde el sabor dulce, y adquiere mas amargura. Si se echa ácido en abundan-

dancia, y se hace hervir el licor, se forma un precipitado amarillo semejante en todo, á la materia amarilla que empleamos para formar esta sal. (§. VIII. num. 3.)

4. El ácido acetoso, ó vinagre destilado disuelve enteramente esta sal por medio de la ebullicion, y dexando enfriar despues la disolucion se deposita en las paredes del vaso una materia blanca tenaz como la cera, que lavada y amasada entre los dedos forma una masa glutinosa como la liga, la qual produce en la lengua una impresion mantecosa muy dulce, y dexándola al ayre toma un color pardo obscuro, pierde su tenacidad, y adquiere un sabor amargo. Esta materia se disuelve en el agua, y le dá un gusto dulce al principio, y despues amargo; hace rojear el papel azul de girasol, y tiene las demas propiedades de la sal precedente, excepto que se vuelve azul con el ácido vitriólico, y que precipita el vitriolo de cobre. No podemos asegurar si ademas de la parte metálica del alkali, y del ácido acetoso, conserva esta sal algo de ácido nitroso; pero lo cierto es que hemos logrado una sal absolutamente se-

semejante, empleando el ácido acetoso en lugar del nitroso en la precipitacion de la disolucion del polvo amarillo en el alkali fixo del modo siguiente.

Evaporamos á seco esta disolucion alkalina, echamos sobre el residuo ácido acetoso; y habiéndolo hecho hervir, se disolvió la mayor parte. Decantamos al instante el licor, y dexándolo enfriar se formaron unos cristales en figura de barbas de pluma; y habiéndolos edulcorado despues de separado el líquido, observamos que tenian un gusto dulce, aunque no tan sobresaliente como el de la sal anterior, y despues amargo: su disolucion hacia rojear el papel azul, y el espíritu de vino la precipitaba, pero quedaba emulsiva. El residuo que quedó sin disolverse era de la misma naturaleza. Estos mismos cristales puestos en digestion con nuevo ácido acetoso, se disolvieron, y le dieron un color azul; pero habiéndolo dexado enfriar, desapareció poco á poco este color, y se depositó en las paredes del vaso una materia glutinosa, que tenia las mismas propiedades que la de antes. Si en lugar de dexar enfriar esta disolucion se continúa en hacerla hervir, desapare-ce

ce el color azul, y no se precipita nada, ni aun al enfriarse; y continuando la ebullicion hasta concentrarla casi á seco, y echando espíritu de vino para separar la sal acetosa alkalina que ha podido formarse, se precipita un polvo blanco, que despues de edulcorado con nuevo espíritu de vino, tiene un gusto amarguísimo, y es muy soluble en el agua, y esta disolucion no hace rojear el papel azul de girasol, ni azulear el que está preparado con el vinagre. Con el soplete presenta los mismos fenomenos que las sales acetosas precedentes: con el ácido vitriólico se vuelve azul su disolucion: con el vitriolo de cobre de un precipitado blanco: y en fin en todo lo demas no se distingue de ellas. Todas estas sales se vuelven por la calcinacion primero azules, y despues amarillas, y enfriándose quedan blancas.

Parece que en estas sales, aunque compuestas todas de los mismos principios, es á saber de la parte metálica, de alkali, y de ácido acetoso, sus diferentes proporciones, y el estado de combinacion mas ó menos perfecto, son la causa de la diversidad de sus sabores, y pequeña diferencia en las demas

propiedades. Estas partes constituyentes se han descubierto del modo siguiente.

Habiendo echado sobre la disolucion así del precipitado formado por el ácido nitroso (§. VIII. num. 3.), como de estas sales obtenidas por medio del ácido acetoso, una porcion de agua de cal, se formaron unos precipitados blancos, y todos eran una verdadera piedra pesada reengendrada. Habiendo echado despues sobre los licores filtrados ácido aereo, para precipitar la cal que les quedaba; y habiéndolos hecho hervir, así para efectuar mejor esta precipitacion, como para despojarlos del exceso de ácido aereo que tenian, encontramos en las disoluciones despues de filtradas y evaporadas á seco sales neutras, que en la que provenia de la precipitacion por el ácido nitroso eran nitro á base alkalina, y nitro calizo, y en las que resultaban del ácido acetoso en las dulces sal acetosa alkalina, y en la amarga esta misma sal, y una porcion de alkali aereado; lo que prueba que en todas ellas habia alkali, y el ácido empleado para su precipitacion.

6. Echando sobre la disolucion del precipitado formado por el ácido nitroso (§. VIII. num.

num. 3.) las disoluciones vitriólicas de hierro, cobre y zinc, las de sal marina mercurial, alumbre y alkali prusiano, no resulta ningun precipitado; pero el nitro calizo, y las sales acetosas de cobre y plomo dán precipitados blancos. El alkali prusiano no forma tampoco precipitado con las sales acetosas. (§. IX. num. 4.)

Estos experimentos prueban suficientemente que esta sal no es un ácido simple, sino una sal compuesta de la materia amarilla, alkali fixo, y del ácido precipitante. La combinacion de esta materia amarilla con el alkali volátil, cuyas propiedades son muy semejantes á las de la sal anterior, acabará de aclarar este punto, haciendo ver que el ácido que ha logrado Scheele de la descomposicion de la piedra pesada por la via húmeda, es tambien una sal compuesta.

§. X.

1. El polvo amarillo se disuelve tambien enteramente en el alkali volátil; pero esta disolucion sale siempre con exceso de alkali.

2. Esta disolucion la pusimos á evaporar

en un baño de arena, y se formaron unos cristalillos en forma de agujas, que tenian un sabor picante y amargo, y hacian una impresion desagradable en la garganta, y su disolucion hacia rojear el papel azul de girasol. El licor que los cubria adquirió las mismas propiedades. Habiendo repetido esta operacion con diferentes porciones de estos mismos cristales, dexando las unas mas tiempo en el fuego que las otras, logramos disoluciones con tanto mas exceso de ácido, quanto mas tiempo sufrieron el fuego, y durante esta operacion despedian todas un olor de alkali volátil.

Estos cristales perdieron su alkali volátil por la calcinacion, y el residuo que quedó era un polvo amarillo enteramente semejante al que empleamos para formar esta disolucion, y habiendo hecho esta operacion en una retorta, el polvo que quedó era azul. Esta sal precipita las sales vitriólicas de hierro, cobre, zinc, y el alumbre, el nitro calizo, la sal marina mercurial, las sales acetosas de plomo y cobre, y con el agua de cal reengendra la piedra pesada. El ácido vitriólico la descompone, y dá un precipitado azul, el nitroso y el marino lo dán amarillo. El alkali

si prusiano no ocasiona ningun precipitado.

3. Habiendo echado ácido nitroso sobre otra porcion de la disolucion, con exceso de alkali, se precipitó un polvo blanco, que despues de bien edulcorado tenia un sabor dulce al principio, y despues picante y amargo, y su disolucion hacia rojear el papel azul de girasol. Esta sal es enteramente semejante al precipitado blanco que obtuvimos en el analisis de volfram (§. V. num. 7.), y el ácido que sacó Scheele de la piedra pesada §. III. let. c. y d. de su memoria.

Esta sal es semejante á la que obtuvimos de la disolucion alkalina fixa (§. IX. num. 3.), excepto en las propiedades siguientes: 1ª. que su disolucion se descompone haciéndola hervir, se vuelve emulsiva de color azul, y se precipita un polvo azul sin propiedades salinas: 2ª. que por la calcinacion se vuelve amarilla, y en vasija cerrada azul, y este residuo no se funde con el soplete: 3ª. que con el ácido vitriólico se vuelve azul: 4ª. que con el alkali fixo despide un olor de alkali volátil: 5ª. que con el agua de cal, ademas de formar una piedra pesada reengrendrada, despide al mismo tiempo olor de alkali volátil,

y

y evaporado el licor, despues de decantado, dá solamente nitro calizo. En fin esta combinacion es mucho mas débil que la del alkali fixo. Esto prueba que esta sal es tambien una sal triple formada del polvo amarillo de alkali volátil, y del ácido precipitante, y que así de ningun modo debe mirarse como ácido simple.

Sinembargo no podemos menos de hacer justicia á los Señores Scheele y Bergman. Sabemos que la piedra pesada, de la qual han sacado estos productos, es un fosil muy raro, y poco conocido, y nos consta particularmente que han tenido muy poca cantidad para hacer con formalidad su exámen; pues de lo contrario no hubieran dexado de indagar sus propiedades con la exâctitud y sagacidad que reynan en sus obras maestras. Continuemos ahora con la materia amarilla.

§. X I.

1. Este polvo se vuelve azul dexándolo en un parage claro, y con mucha mas prontitud exponiéndolo al sol, y el azul es mas intenso en este último caso.

Ha-

2. Habiendo tenido á un fuego fuerte durante media hora cien granos del mismo polvo en un crisol de Zamora bien tapado, salió una masa esponjosa de un negro azulado, cuya superficie estaba cristalizada en agujas finas como la mina de antimonio plumosa, y el interior compacto, y del mismo color. Era bastante dura para no poderse despedazar con los dedos, y moliéndola se reduxo á polvo de color azul obscuro. No pudimos saber con exâctitud su diminucion, por haberse empapado una parte en la masa del crisol. Su pesadez específica era en pedacitos :: 1 : 5, 7, y en polvo :: 1 : 9, 55. (p) Triturando este polvo con agua se formó una emulsion azul, que pasó por los filtros sin aclararse. Calcinándolo en la mufla de un horno de copela se volvió amarillo con $\frac{1}{100}$ de aumento en su peso.

3. Habiendo mezclado cien granos del mismo polvo con otros ciento de azufre, y habiendo puesto esta mezcla en un crisol

de

(p) Este es un exemplo de la mayor pesadez específica en polvo que en masa, por ser esta materia muy esponjosa en este último estado.

de Zamora, á un fuego fuerte por espacio de un quarto de hora, salió una masa de un azul obscuro, que podia despedazarse con los dedos, y cuyo interior presentaba una cristalizacion en agujas finas como las precedentes, pero transparentes, y de color de lapiz lázuli obscuro. Esta masa pesaba quarenta y dos granos, y puesta sobre unas ascuas, no despedia olor de azufre.

4. Habiendo puesto otros cien granos de este polvo en un crisol de Zamora, guarnecido con carbonilla, y bien tapado, á un fuego fuerte, en el qual estuvo hora y media, encontramos rompiendo al crisol despues de enfriado, (q) un boton que se reducia á polvo entre los dedos. Su color era gris, y exâminándolo con un lente, se veía un conjunto de globos metálicos, entre los quales habia algunos del tamaño de una cabeza de alfiler, cuya fractura era metálica, y de color de azero. Pesaba sesenta granos, y por consiguiente habia disminuido quarenta. Su pesadez es-

pe-

(q) La primera vez que hicimos este experimento rompimos el crisol, sin dexarlo enfriar enteramente; y así que tuvo la materia contacto con el ayre, se encendió, y su color gris se volvio en un instante amarillo.

pecífica era : : 1 : 17 , 6. Habiendo puesto parte de él á calcinar , se volvió amarillo con $\frac{24}{100}$ de aumento de peso. Habiendo puesto una porcion de este polvo en digestion con el ácido vitriólico , y otra con ácido marino , no padecieron ambas mas alteracion que la de disminuir $\frac{2}{100}$ de su peso ; pues decantado el licor , y exâminando el polvo con un lente , se reconocian aun los granos con aspecto metálico. Ambos licores ácidos daban con el alkali prusiano un precipitado azul; lo que nos dió á conocer que la pequeña diminucion provenía de una porcion de hierro, que sin duda recibió el boton del polvo del carbon en que se envolvió. El ácido nitroso, y el agua régia estrageron tambien de otras dos porciones la parte de hierro ; pero ademas las convirtieron en polvo amarillo enteramente semejante al que empleamos para esta operacion.

§. XII.

1. Habiendo puesto cien granos de oro,

y cincuenta del polvo amarillo en un crisol de Zamora guarnecido con carbonilla , y habiéndolo tenido en un fuego fuerte por espacio de tres quartos de hora , salió un boton amarillo, que se despedazaba entre los dedos , cuyo interior presentaba granos de oro separados de otros de color gris ; lo que indicaba no habia habido fundicion perfecta , pero tambien al mismo tiempo que esta materia hacia mas refractario al oro ; pues el calor que sufrió era mucho mas que suficiente para fundir este metal. Este boton pesaba ciento treinta y nueve granos , y por consiguiente hubo una diminucion de once granos. Habiendo copelado este boton con plomo , quedó el oro puro en la copela ; pero esta operacion se hizo con bastante dificultad.

2. Habiendo hecho una mezcla de plata y polvo amarillo en las proporciones precedentes , y habiéndola expuesto á un fuego fuerte con las mismas circunstancias durante cinco quartos de hora , salió un boton , que se desmoronaba con facilidad entre los dedos, y en el qual se observaban los granos de la platina mas blancos que lo regular , y algunos de ellos notablemente mudados en quanto

to á su figura. Este boton pesaba ciento y quarenta granos , y por consiguiente hubo una diminucion de diez granos. Habiéndolo puesto á calcinar tomó un color amarillo con muy poco aumento de peso ; y habiéndolo lavado despues para separar la platina , quedaron ciento diez y ocho granos de ésta con color negro : puesta esta porcion de nuevo á calcinar á un fuego fuerte en una mufla , no sufrió alteracion sensible en el peso ni en el color ; pues ni amarilleaba , ni tenia el color gris de la platina , sino que se conservó negra como se puso. Es de advertir que en los lavages no se puso tanto cuidado en recoger toda la platina , como en despejarla bien del color amarillo , que por esta razon las aguas de locion se llevaron parte del polvo fino negro, y por consiguiente el aumento que conservó la platina despues de lavada y calcinada segunda vez , debe computarse en mas de los diez y ocho granos que indicaba por su peso.

Habiendo mezclado el polvo amarillo con los demas metales en las mismas proporciones que con los precedentes , y habiéndolos tratado del mismo modo , nos dieron los resultados siguientes.

3. Con la plata formó un boton blanco gris algo esponjoso , que con algunos golpes de martillo se estendía bastante ; pero continuándolos se hendía y despedazaba. Este boton pesaba ciento quarenta y dos granos , y es la aligacion mas perfecta que hemos logrado despues de la del hierro.

4. Con el cobre dió un boton de un roxo de cobre , que tiraba al gris esponjoso bastante ductil , y pesaba ciento treinta y tres granos.

5. Con el hierro crudo ó colado de calidad blanca dió un boton perfecto , cuya fractura era compacta , y de color blanco gris. Era duro , agrio , y pesaba ciento treinta y siete granos.

6. Con el plomo formó un boton de un gris obscuro con muy poco lustre , esponjoso , muy ductil , y que al martillarlo se abria en hojas. Pesaba ciento veinte y siete granos.

7. El boton formado con el estaño era de un gris mas claro que el del precedente , muy esponjoso , algo ductil , y pesaba ciento treinta y ocho granos.

8. El del antimonio era de color gris, resplandeciente , algo esponjoso , agrio,

y se despedazaba con facilidad. Pesaba ciento y ocho granos.

9. El del bismuto presentaba una fractura, que mirándola en cierta direccion era gris con lustre metálico, y mudando de direccion parecía terrosa, y sin lustre alguno; pero en ambos casos se distinguía una infinidad de agujeros esparcidos en toda la masa. Este boton era bastante duro, agrio, y pesaba sesenta y ocho granos.

11. Con el mineral de la alabandina dió un boton de color gris azulado, y aspecto terroso, y su interior exâminándolo con un lente se asemejaba á una escoria de hierro impura. Pesaba ciento y siete granos.

§. XIII.

Estos experimentos realizan las sospechas de Bergmann, que considerando la pesadez específica de esta materia, y la propiedad de colorar la sal microcósmica, y el borax, congeitura (r) que es de naturaleza metálica. La mudanza de su color al paso que se car-

(r) Journal de phisique Fevrier 1785.

carga de flogisto: la diminucion de peso absoluto, y aumento de pesadez específica en la misma proporcion: el aspecto metálico que recibe á un fuego fuerte con la carbonilla, y las propiedades que presenta en este estado: las diferentes aligaciones mas ó menos perfectas que forma con los metales: y la diminucion de pesadez específica, y aumento de peso absoluto á medida que disminuye en su combinacion el flogisto, son pruebas incontestables de su naturaleza metálica. El polvo amarillo debemos pues considerarlo como una cal metálica, y el boton regulino que se logra combinando este polvo con el flogisto por medio de la carbonilla, como un verdadero metal. Pero ademas de estos dos estados puede este metal, como el arsénico, reducirse á ácido; pues aunque no hemos podido lograrlo hasta ahora libre de toda combinacion con propiedades verdaderamente ácidas, las combinaciones que forma con los alkalis, y sobretodo con el volátil, cuyo compuesto presenta propiedades ácidas, nada equívocas, son suficientes para asegurar que verdaderamente toma el estado ácido, y tal vez multiplicando los experimentos, podrá

drá descubrirse en breve el método para tenerlo puro, como se ha hecho con el ácido arsenical.

Este metal presenta varias propiedades, que lo distinguen de todos los demas que se conocen, como son: 1°. su pesadez específica que es: : 1 : 17, 6. : 2°. los vidrios que forma con los fundentes: 3°. la dificultad en fundirse, que es mayor que la de la alabandina: 4°. el color amarillo de la cal que da por la calcinacion, la qual no hemos podido llegar á fundir: 5°. las aligaciones con los demas metales, distintas de las que forman éstos entre sí: 6°. su insolubilidad á lo menos directa en los ácidos vitriólico, marino y nitroso, y en el agua régia, y el color amarillo que toma con estos dos últimos: 7°. la facilidad con que en este estado de cal se combina con los alkalis, y las sales que resultan de estas combinaciones: 8°. la emulsion que forma su cal triturándola con agua, aun quando tiene cierta cantidad de flogisto: 9°. la indisolubilidad de esta cal en los ácidos vitriólico, nitroso, marino y acetoso, y el color azul que toma con este último. Todas estas diferencias son bastante notables, para que

que podamos mirar esta materia metálica como un metal *sui generis*, distinto de todos los demas.

Daremos á este nuevo metal el nombre de volfram, tomándolo del de la materia, de la qual lo hemos sacado, y miraremos ésta como una mina, en que este metal está combinado con el hierro y la alabandina, como queda probado. Este nombre le corresponde mejor que el de tungusto ó tungsteno, que pudiéramos darle en atencion á haber sido la tunsgtene ó piedra pesada la primera materia de que se ha sacado su cal, por ser el volfram un mineral que se conocia mucho antes que la piedra pesada, á lo menos mas generalmente entre los mineralogistas, y que el término volfram está ya recibido en casi todos los idiomas de Europa, aun en el mismo Sueco. Mudamos su terminacion m. en n. para acomodar mejor al genio de nuestra lengua las denominaciones de las sales que se formen con esta substancia, llamándolas sales volfránicas.

NUME-

CAPITULO I

Los hermanos Elhuyar dan a conocer la composición del mineral wolfram según la opinión de los distintos químicos que estudiaron las particularidades de esta materia prima hasta aquellas épocas. Asimismo los Elhuyar indican los elementos que acompañan a este mineral del cual se sirvieron para obtener por primera vez en el mundo el metal tungsteno o wolframio. Hacen referencia a la etimología de la denominación de wolfram «espuma de lobo» por lo difícil de su separación y efectos perjudiciales en la metalurgia de la obtención del estaño, al cual acompaña generalmente.

Como se ve por este capítulo, en esta época se desconocía la existencia del mineral wolfram en España y en consecuencia, al no tener nombre o denominación en español, tuvieron que adoptar el que entonces se empleaba en Alemania. Este detalle da mayor mérito al descubrimiento.

Aún hoy este mineral, que es el que más corrientemente se emplea para la obtención del tungsteno o wolframio, se denomina universalmente «wolframita» y su composición responde a una mezcla isomorfa de wolframato o tungstano de hierro y de manganeso (alabandina) y cuya fórmula es (Fe, Mn) WO_4.

Uno de los químicos a que hacen mención los Elhuyar indica la presencia de la tierra caliza en el wolfram, refiriéndose probablemente en este caso al mineral hoy conocido con el nombre de «scheelita», que es un tungstato de calcio con fórmula $CaWO_4$.

CAPITULO II

Exponen las características físicas del mineral sobre cristalografía, coloración, dureza, densidad, etc., con detalles que responden aproximadamente a los hoy expuestos en los modernos tratados de

química y mineralogía, como la cristalización en prismas monoclínicos, cristales tabulares y con formas hojosas; color pardo rojizo oscuro; dureza, de 5 a 5,5 en la escala de Mohs, es decir, relativamente baja; densidad que se estima hoy en 7,00, es decir, muy aproximada a la indicada en la Memoria. Terminan este capítulo indicando la procedencia del mineral «wolfram» de que se valieron para sus investigaciones (fronteras de Sajonia y Bohemia).

Actualmente, los yacimientos más importantes de minerales wolframita y scheelita se encuentran principalmente en Birmania, China, Corea, Portugal, España, EE. UU., Bolivia, Brasil, etc. Dentro de la Península Ibérica, los yacimientos corresponden principalmente a la zona paleozoica, comprendida al Noroeste de España y frontera hispano-portuguesa, en forma de filones poco definidos, los cuales cortan a las pizarras y cuarcitas con direcciones más o menos normales a su arrumbamiento. También se encuentran en estas zonas, sobre ciertos terrenos de aluvión.

CAPITULO III

Exponen ensayos del mineral por vía seca, como son los de fusión, coloración a la llama con diversos fundentes, calcinación, así como también un ensayo de disgregación del mineral por fusión con nitro y disolución posterior en agua.

Refiriéndome al punto 4 de este capítulo, probablemente hacen alusión a una calcinación del mineral, que da lugar al mismo producto más concentrado y, por consiguiente, con mayor propiedad de imantación, pues hay que tener en cuenta que el wolfram, de por sí, tiene ya carácter ligeramente magnético.

CAPITULO IV

Este ensayo se refiere al procedimiento de disgregación del mineral wolfram, hoy en día el más utilizado para la metalurgia del

tungsteno. Partiendo del «álcali vegetal», que es la sosa (CO_3Na_2) obtenida de ciertas plantas, llegan a descomponer al mineral en sus constituyentes, conforme a las siguientes reacciones:

$$(Fe,Mn)WO_4 + CO_3Na_2 = WO_4Na_2 + CO_2 + (Fe,Mn)O.$$

Para averiguar la naturaleza de los residuos de la disgregación, recurren a unos ensayos de formación de perlas con sal microcósmica (PO_4HNaNH_4), llegando a la conclusión de que se trataba de una mezcla de óxidos de hierro y manganeso, los que dan lugar a una coloración oscura. Tratando la parte disgregada, disuelta en agua con ácido nítrico, obtienen un precipitado blanco que es uno de los ácidos túngsticos de los hoy conocidos ($WO_3.xH_2O$).

CAPITULO V

En el apartado 1 describen el ataque del mineral wolfram, directamente con el ácido clorhídrico (ácido marino) obteniendo un polvo amarillo, conforme a la siguiente reacción:

$$(Fe,Mn)WO_4 + 2ClH = Cl_2(Fe,Mn) + WO_4H_2$$

El color amarillo es debido a la presencia del ácido túngstico formado. Al reconocer su carácter ácido, sospechan los hermanos Elhuyar, con pleno acierto, que la materia amarilla obtenida, pudiera ser el mismo producto que obtuvo Scheele, poco antes, a partir de otro mineral denominado entonces tungstene o piedra pesada y hoy llamado scheelita ($CaWO_4$) en honor de tan eminente químico sueco. Como veremos más adelante, este ácido túngstico sirvió a los hermanos Elhuyar de materia prima o base para el descubrimiento o el aislamiento, por primera vez en el mundo, del metal químico hoy llamado wolframio o tungsteno.

En el apartado 2 hacen un estudio de las gangas que acompañan al wolfram, que al igual que las de los minerales nacionales, constan de cuarzo y estaño, en su mayor parte.

En los siguientes apartados, describen los ensayos realizados con el WO_4H_2 (polvo amarillo a que hacen mención en el apartado 1), por tratamientos sucesivos con los diversos ácidos y álcalis de que disponían y habiendo obtenido el WO_3, llegaron a la conclusión de que el mineral wolfram utilizado, contenía alabandina (manganeso), hierro y un 65% de lo que ellos llaman materia amarilla y que es el trióxido de tungsteno WO_3. Vease el apartado 7.)

Hoy en día todas las transacciones en el mercado mundial de los minerales de wolfram, se basan precisamente en un contenido de un 65% de WO_3 en el mineral y no hay duda que el análisis obtenido por los hermanos Elhuyar, se ha adoptado posteriormente como tipo para todas las transacciones comerciales del mencionado mineral.

Termina este capítulo V confirmando que el producto obtenido por Scheele, partiendo de la piedra pesada o scheelita y el ácido túngstico obtenido por ellos a partir del wolfram, son idénticos, llegando incluso a repetir estos ensayos, partiendo igualmente de la scheelita expresamente traída de Bohemia para corroborar sus afirmaciones. Y, finalmente, establecen categóricamente, que lo que Scheele y Bergman han considerado ser una sal simple ácida, es una sal muy compuesta y de características variables, según la forma de obtenerla lo que hoy está confirmado.

CAPITULO VI

Para confirmar la naturaleza del WO_3 obtenido, conforme a los procedimientos indicados en el capítulo anterior, vuelven a prepararlo variando ligeramente el procedimiento utilizado según el capítulo IV. En éste, la solución acuosa obtenida a partir de la fusión con sosa, la tratan directamente con ácido nítrico, en tanto que ahora evaporan a sequedad la citada solución y después la atacan con el mismo ácido y por último, a través de sucesivas decantaciones, tratamientos con ácido nítrico y una calcinación, llegan a obte-

ner el WO_3 puro. A continuación se indican las reacciones correspondientes:

$$WO_4Na_2 + 2NO_3H = 2NO_3Na + WO_4H_2$$

$$WO_4H_2 + \text{calor} = WO_3 + H_2O$$

CAPITULO VII

En el apartado 1 determinan el peso específico, fijándolo en 6,12, el cual está admitido hoy en los tratados de química y metalurgia. El método que emplearon para determinar tan acertadamente el peso específico, es el mismo que se emplea en la actualidad.

En los siguientes apartados de este capítulo relatan los diversos ensayos realizados sobre la llama, tanto oxidante como reductora y en presencia o no, de los diversos fundentes que se utilizan normalmente para este tipo de ensayos.

CAPITULO VIII

En este capítulo hacen un detallado estudio de las características químicas del WO_3, destacando su carácter de insoluble en el agua, e indicando la formación con la misma de una emulsión que por su tamaño de grano atraviesa los filtros, dando lugar a fenómenos de naturaleza coloidal que tanto dificultan, incluso hoy día, la obtención rentable del ácido túngstico, su inercia frente a los ácidos minerales y su solubilidad en exceso de álcali cáustico. Hacen resaltar que por tratamiento de esta solución en exceso de álcali caústico, con ácido nítrico hasta pasar por la neutralidad, se forma un precipitado blanco, filtrado el cual queda sobre el mismo filtro, una «sal blana», o sea el ácido túngstico. También aclaran que esta sal blanca es semejante a la obtenida a partir de la solución alcalina con ácido nítrico, según describen en el capítulo IV e igual, a su

vez, al producto obtenido por Scheele, partiendo de la scheelita o piedra pesada.

CAPITULO IX

Exponen o tratan sobre las propiedades de la «sal blanca» o ácido túngstico, descrito en el capítulo anterior, referentes a la fusión con soplete, calcinación, acción de los ácidos minerales y a la del ataque con ácido acético o vinagre destilado. En estos ensayos, como se observará, llegan a obtener un ácido túngustico de coloración azul, que probablemente correspondería a óxidos de tungsteno de valencia inferior como el W_2O_5, que como se sabe tiene una coloración marcadamente azulada. La afirmación de que «todas estas sales» se vuelven por la calcinación , primero azules y después amrillas y enfriándose quedan blancas, se explica por la siguiente reacción:

$$W_2O_5 + \text{calor} + 1/2\ O_2 = 2WO_3$$

Como se ve más adelante, por tratamientos de la «sal blanca», con agua de cal, llegan a obtener «precipitados blancos», cuya naturaleza la identifican acertadamente con una «verdadera piedra pesada reengendrada». Esto último lo podemos explicar hoy, con la siguiente reacción:

$$WO_4H_2 + Ca\ (OH)_2 = WO_4Ca + 2H_2O$$

En resumen, todo este capítulo tiene por finalidad, el tratar de demostrar que la «sal blanca» obtenida por diversos procedimientos es una sal compuesta.

CAPITULO X

Corresponde a uno de los más técnicamente interesantes de los expuestos en la Memoria, ya que en el mismo los hermanos El-

huyar describen con todo detalle, la obtención de uno de los más importantes productos intermedios en la metalurgia del tungsteno químicamente puro, como es el paratungstato o parawolframato amónico $5(NH_4)_2O.12WO_3.11H_2O$ y al cual denominan como «cristalitos en forma de agujas».

Partiendo hoy del mismo reactivo «álcali volatil» o sea el amoniaco NH_4OH, lo obtienen también conforme a las mismas reacciones empleadas actualmente y que a continuación indicamos:

$$WO_3 + 2NH_4OH = WO_4(NH_4)_2 + H_2O$$

$$12WO_4(NH_4)_2 + 4H_2O + \text{calor} = 5(NH_4)_2O.12WO_3.11H_2O + 14NH_3$$

Una vez obtenida esta sal, la calcinan de dos modos distintos, obteniendo primero el trióxido WO_3 (amarillo) y luego W_2O_5 (azulado), conforme a las siguientes reacciones:

$$5(NH_4)_2O.\ 12WO_3.\ 11H_2O + \text{calor} = 12WO_3 + 10NH_3 + 16H_2o$$

$$5(SH_4)_2O.\ 12WO_3.\ 11H_2O + \text{calor} = 6W_2O_5 + 30_2 + 10NH_3 + 16H_2$$

Partiendo nuevamente del paratungstato o wolframato amónico exponen los resultados de varios ensayos por ataques y precipitaciones, de los cuales se sirven para deducir las características principales del mencionado producto. Terminan el cápitulo mencionando a Scheele y Bergman en lo que respecta a anteriores ensayos y obtenciones, efectuados por éstos, partiendo de la «piedra pesada» denominada hoy, mineral scheelita.

CAPITULO XI

Volviendo de nuevo al trióxido, previa una exposición sobre los cambios de color, bajo distintas condiciones del medio ambiente, ensayos de calcinación y ataque por vía seca con azufre, descri-

ben los hermanos Elhuyar, de una manera clara y detallada, en el apartado 4 de este capítulo, la fase final culminante del proceso de obtención o descubrimiento de metal tungsteno o wolframio.

Realizan esta operación final del aislamiento, prosiguiendo los medios o procedimientos denominados hoy de la «Metalurgia de los Polvos». En esta fase final, mezclan íntimamente el trióxido en polvo con carbón también pulverizado y calentando el conjunto fuera del contacto con el aire, a una determinada temperatura, dan lugar a un fenómeno de reducción química mediante el cual, queda aislado el elemento químico, metal, conforme a la siguiente reacción:

$$WO_3 + 3C = W + 3CO$$

El tungsteno o wolframio metal está ya descubierto u obtenido, por vez primera en el mundo, por los Hermanos Elhuyar, en los laboratorios del «Real Seminario de Vergara».

Actualmente el tungsteno metal en polvo, químicamente puro, que sirve como principal materia para la fabricación de los metales duros sinterizados tipo Widia, filamentos de lámparas eléctricas , válvulas electrónicas, tubos para rayos X, núcleos antitanques, blindajes para radiaciones, elementos para reactores y proyectiles espaciales, W_{185} radioactivo, etc., se obtiene partiendo de los minerales wolframita o scheelita, fundamentalmente por los mismos procedimientos empleados por los Elhuyar el año 1783. Unicamente en la última fase para la reducción del trióxido o parasal, se emplea hoy el hidrógeno en vez del carbono.

En este mismo capítulo dan a conocer la coloración gris del metal, su forma de grano, fractura y su peso específico 17,6 el cual resulta algo inferior al hoy calculado, que es de 19,35 probablemente debido a una parcial carburación en su última operación de reducción, ya que los pesos específicos del monocarburo CW y del dicarburo CW_2, son de 15,6 y 17,15 respectivamente. Otra causa determinante de esta diferencia de pesos específicos, es sin duda la presencia de una pequeña cantidad de impurezas de hierro, procedentes del carbón empleado en la reducción y que los mismos her-

manos Elhuyar tan acertadamente indican, para más tarde proceder a su eliminación y obtener de esta manera, el tungsteno o wolframio químicamente puro.

CAPITULO XII

Todos los ensayos que se exponen en este capítulo, se refieren a intentos logrados para la obtención de aleaciones de tungsteno o wolframio con metales variados, como: oro, plata, cobre, hierro, plomo, estaño, antimonio, bismuto y manganeso con indicación de sus principales características. Aunque como veremos en el capítulo siguiente, estos ensayos los efectúan para demostrar nuevamente, que el producto obtenido o descubierto es un metal, parece que los hermanos Elhuyar, presienten que la mayoría de las aplicaciones futuras de su nuevo metal, han de ser en forma de aleación con otros metales. Refiriéndonos concretamente al apartado 5 del presente capítulo, el ferrotungsteno (que según mi imparcial opinión, los hermanos Elhuyar lo obtienen también por primera vez en el mundo), constituye hoy, la principal materia prima o ferroaleación empleada para la obtención de todos los aceros rápidos o especiales, destinados a la fabricación de herramientas de corte o de deformación, como matrices, punzones, cuchillas, buriles, fresas, brocas, machos, terrajas de roscar, escariadores, sierras, etc.

La obtención del ferrotungsteno la realizan conforme a la siguiente reacción:

$$Fe + WO_3 + 3C = FeW + 3CO$$

Hasta hoy se había mantenido en vigor la siguiente referencia histórica del ferrotungsteno o ferrowolframio, expuesta por el Prof. G. Volkert en su obra «Die Metallurgie der Ferrolegierungen». 1953.

> «Zum erstenmal wird Ferrowolfram im Jahre 1834 «erwänt, und zwar von Berthier in den «Annales de Chimie et de Physyque» 1860 wurde es von Bernouilli

durch Erhitzen von Gusseisen mit Wolframsäure hergestellt».

«Berthier en los «Annales de Chimie et Physique» del año 1834, menciona el ferrotugsteno por vez primera. El año 1860 lo obtiene Bernouilli por calentamiento de la fundición de hierro con ácido túngstico».

Expuestas las anteriores líneas, e insistiendo de nuevo sobre este interesante tema del ferrotungsteno, nos permitimos el reafirmar que ya el mismo año 1783, es decir, mucho antes que la cita de Berthier, los hermanos Elhuyar obtienen por vez primera, la mencionada ferroaleacción, según el mismo procedimiento empleado por el sabio químico francés Bernouilli, casi ochenta años más tarde. El ferrotungsteno comenzó a aplicarse en la metalurgia hacia el año 1893.

Actualmente, la obtención del ferrotungsteno se efectúa por medio de hornos eléctricos especiales, basándose en la misma reacción química, es decir, reduciendo el mineral de tungsteno o wolframio, por carbono, a muy altas temperaturas.

Dentro de los ensayos que se exponen en este capítulo, merece igualmente el destacar los apartados 3 y 4, en los cuales, los hermanos Elhuyar dan a conocer u obtienen por vez primera (también según mi opinión), las pseudo-aleaciones plata-tungsteno y cobre-tungsteno.

Como la solubilidad del tungsteno en el cobre o plata, es prácticamente nula, aún hoy para la obtención de estas pseudoaleaciones, se tiene que recurrir a los llamados recientemente procedimientos de la «Metalurgia de los Polvos», es decir, idénticos a los que emplearon los Elhuyar el año 1783 en los laboratorios del Real Seminario de Vergara.

Las características del tungsteno o wolframio (gran dureza, débil erosión y también débil tendencia a la soldadura), unidas a las de la plata y cobre (gran ductilidad con conductibilidades eléctricas y caloríficas elevadas), permiten resolver un elevado número de

problemas técnicos. Así hoy estas pseudo - aleaciones, plata - tungsteno o cobre - tungsteno, contituyen los principales elementos que utiliza la industria eléctrica en la fabricación de ciertos tipos de interruptores de alta y baja tensión, contactores eléctricos, disyuntores, electrodos para máquinas de soldar, así como también en la fabricación de imanes permanentes de características especiales, etc.

CAPITULO XIII

Fundamentándose en los ensayos o experimentos descritos anteriormente, en lo que respecta al peso de la materia, características de coloración, variaciones de peso específico según ataques, naturaleza del producto, forma de alearse con otros metales, etc., demuestran que el producto obtenido o aislado es un metal y seguidamente exponen las principales propiedades de este metal tungsteno o wolframio, como las de su peso específico, comportamiento con distintos fundentes, coloración por calcinación, forma de alearse con otros metales, su insolubilidad o inatacabilidad en su forma de cal por los ácidos, etc., con todo lo cual llegan a la conclusión de que se trata de un metal «sui géneris», distinto de todos los demás.

Finaliza el capítulo y conjunto de esta famosa Memoria, tanto bajo el aspecto histórico como técnico, con la recomendación sobre la denominación que ha de aplicarse al nuevo metal. Aunque actualmente, en todos los idiomas del mundo existe cierto confusionismo o dualidad en la denominación técnica del metal, el hecho cierto es que también la química y metalurgia han adoptado conforme a la recomendación de los Elhuyar para el metal tungsteno o wolframio universalmente, el símbolo químico W.

* * *

Para terminar, ajustándome a la nomenclatura de la química actual, adjunto incluyo, en la página siguiente, en una tabla, el proceso químico fundamental seguido, según mi opinión, por los hermanos Elhuyar, para la obtención del metal tungsteno o wolframio,

conforme a su «Memoria» publicada en los «Extractos de la Real Sociedad Vascongada de los Amigos del País». En la mencionada tabla no exponemos más que las reacciones fundamentales, ya que de lo contrario resultaría este trabajo demasiado extenso y fuera de lugar.

PROCESO QUIMICO FUNDAMENTAL SEGUIDO POR LOS HERMANOS ELHUYAR PARA LA OBTENCION DEL METAL TUNGSTENO O WOLFRAMIO

FUSION ALCALINA DEL MINERAL

$$WO_4 Fe Mn + 2CO_3Na_2 \rightarrow 2WO_4Na_2 + 2CO_2 + FeO + MnO$$

WOLFRAMITA — CARBONATO SODICO — TUNGSTATO SODICO — ANHIDRIDO CARBONICO — OXIDOS DE HIERRO Y MANGANESO

PRECIPITACION DEL ACIDO TUNGSTICO

$$WO_4Na_2 + 2ClH \rightarrow WO_4H_2 + 2ClNa$$

TUNGSTATO SODICO — ACIDO CLORHIDRICO — ACIDO TUNGSTICO — CLORURO SODICO

OBTENCION DEL TRIOXIDO DE TUNGSTENO POR CALCINACION DIRECTA

$$WO_4H_2 + Calor \rightarrow WO_3 + H_2O$$

ACIDO TUNGSTICO — TRIOXIDO DE TUNGSTENO — AGUA

OBTENCION DEL TRIOXIDO DE TUNGSTENO A TRAVES DEL PARATUNGSTATO AMONICO

$$WO_4H_2 + 2NH_4OH \rightarrow WO_4(NH_4)_2 + 2H_2O$$

ACIDO TUNGSTICO — AMONIACO — SOLUCION DE TUNGSTATO AMONICO

$$12WO_4(NH_4)_2 + 4H_2O + Calor \rightarrow 12WO_3.5(NH_4)_2O.11H_2O + 14NH_3$$

SOLUCION DE TUNGSTATO AMONICO — PARATUNGSTATO AMONICO — AMONIACO

$$12WO_3.5(NH_4)_2O.11H_2O + Calor \rightarrow 12WO_3 + 10NH_3 + 16H_2O$$

PARATUNGSTATO AMONICO — TRIOXIDO DE TUNGSTENO — AMONIACO — AGUA

OBTENCION DEL METAL TUNGSTENO O WOLFRAMIO POR REDUCCION DEL TRIOXIDO DE TUNGSTENO CON CARBONO

$$WO_3 + 3C \rightarrow W + 3CO$$

TRIOXIDO DE TUNGSTENO — CARBONO — TUNGSTENO O WOLFRAMIO — OXIDO DE CARBONO

EL WOLFRAMIO COMO ELEMENTO QUIMICO

María Jesus González Garmendia.

Doctora de Ciencias Químicas por la Universidad Complutense. Madrid.
Catedrática de Química Inorgánica en la Facultad de Ciencias de San Sebastián.

EL WOLFRAMIO COMO ELEMENTO QUIMICO

M. J. GONZALEZ GARMENDIA

RESUMEN

El Wolframio es uno de los denominados «metales pesados», el elemento de punto de fusión más elevado, lo que permite su utilización en la fabricación de materiales resistentes al calor. Sus aplicaciones más importantes se refieren a los aceros al Wolframio y a diversas aleaciones de especiales características técnicas y mecánicas. El Wolframio da lugar a compuestos químicos muy variados desde el punto de vista de composición, estructura y propiedades físicas y químicas: entre los campos de su química que experimentan mayor desarrollo en el momento actual se encuentran los carbonillos y los compuestos organometálicos, algunos de los cuales intervienen en procesos catalíticos.

LABURPENA

Wolframioa «metale astun» deiturikoetakoen arteko bat da, urtutze-punturik goreneko izagaia, beroari jasankor diren gaikigintzan erabiltzeko egokia. Bere ezarpenik garrantzitsuenak Wolframio duen altzairuei eta zeindasun tekniko eta

mekaniko bereziak dituzten aleazio ezberdinei dagozkienak dira. Elkartze, egitura eta bereizkuntza fisiko eta komikoen ikuspegitik, Wolframioak askotariko elkartuzko gai kimikoak ekoizten ditu: Bere kimika alorretan gaur egun garapenik aundiena artzen asi direnen artean «karboniloak» eta elkartuzko «organo-metalikoak» dira, auetako batzuk katalisisko aldaketetan esku artzen dutelarik.

RESUME

Le Wolfram est un des métaux appelés «métaux lourds», l'elément de point de fusion le plus élevé. Ce qui permet son utilisation dans la fabrication de matériaux résistant à la chaleur. Ses aplications les plus importantes se rapportent aux aciers au Wolfram, et à différents aliages de caractéristiques techniques et mécaniques essentielles. Le Wolfram donne lieu à des composés chimiques trés variés du point de vue de la composition, de la structure et des propriétés phisiques et chimiques: parmi les terrains de sa chimie qui connaissent un développement plus important actuellement, nous pouvons situer les carboniles et les composés organo métalliques, dont certains interviennent dans des processus catalitiques.

SAMMANFATTNING

Volfram är en tungmetall, med hög smältpunkt. Den är därför speciellt lämpad för användning vid framställning av varmebeständiga material och i legeringar med stål och andra metaller.

Volfram framkallar varierande kemiska föreningar och nutida forskning ar inriktad framför allt på carboniler och organometallisk förening vilka vissa används vid katalyserings processer.

I. INTRODUCCION

Desde tiempo muy antiguo en el proceso de obtención del estaño a partir de sus minerales se encontraba un mineral que lo acompañaba y daba lugar a la formación de escorias muy molestas con la consecuente disminución en el rendimiento del estaño. Parece que a esta piedra «devoradora» de estaño daban los alquimistas el nombre de «spuma lupi». El mismo origen puede tener la denominación alemana de wolfram que se aplicó al mineral y posteriormente al mismo metal (en alemán, Wolf - Rahm = espuma de lobo).

C. W. Scheele logró aislar, en 1781, el ácido wolfrámico, a partir del mineral llamado entonces tungsteno (del sueco, tungstein = piedra pesada), conocido después como scheelita y cuyo componente principal es el wolframato cálcico ($CaWO_4$). Scheele obtuvo el ácido precipitado mediante disgregación del mineral con hidróxido potásico y adición de ácido nítrico.

C.W. Scheele y T. Bergman sugirieron que este ácido podía contener un nuevo metal. Este metal sería el wolframio, cuyo aislamiento por primera vez en 1783 por los hermanos Juan José y Fausto de Elhúyar en el Real Seminario de Vergara, conmemoramos en este acto. Los Elhúyar obtuvieron el wolframio por reducción del trióxido con carbón, mediante calentamiento fuera del contacto del aire. El trióxido de wolframio –polvo amarillo– lo obtuvieron por calcinación del ácido wolfrámico procedente del tratamiento con ácido del mineral wolframita (wolframato de hierro y manganeso) de las minas de estaño de Zinnwald, en los límites de Sajonia y Bohemia.

Así describían el nuevo elemento en la memoria de su trabajo (*):

(*) «Análisis químico del wolfram, y examen de un nuevo metal, que entra en su composición por D. Juan Joséf y Don Fausto de Luyart de la Real Sociedad Bascongada». Extractos de las Juntas Generales de la Real Sociedad Bascongada de Amigos del País. Vitoria. 1783. Pag. 46 - 88.

«Examinándolo con un lente, se veía un conjunto de globos metálicos entre los cuales había algunos del tamaño de una cabeza de alfiler, cuya fractura era metálica, y de color de azero...

El polvo amarillo debemos pues considerarlo como una cal metálica, y el botón regulino que se logra combinando este polvo con el flogisto por medio de la carbonilla, como un verdadero metal...Este metal presenta varias propiedades, que lo distinguen de todos los demás que se conocen...»

En cuanto al nombre del nuevo elemento escriben:

«Daremos a este nuevo metal el nombre de volfram, tomándolo de la materia, de la cual lo hemos sacado, y miraremos ésta como una mina, en que este metal está combinado con el hierro y la alabandina, como queda probado. Este nombre le corresponde mejor que el de tungusto o tungsteno, que pudiéramos darle en atención a haber sido la tungstene o piedra pesada la primera materia de que se ha sacado su cal, por ser el wolfram un mineral que se conocía mucho antes que la piedra pesada, a lo menos más generalmente entre los mineralogistas, y que el término wolfram está ya recibido en casi todos los idiomas de Europa, aún en el mismo sueco».

Ya J. Fages (1909) y E. Moles (1928) defienden la utilización del término wolframio frente al de tungsteno. Sin embargo, este último es el empleado preferentemente en la literatura en las lenguas inglesa y francesa. Según las normas de Nomenclatura Química de la IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry), el símbolo del elemento es la letra W y en cuanto al nombre del mismo se acepta como nombre trivial el de tungsteno junto al de wolframio, si bien en el caso de los compuestos, el nombre de éstos ha de derivar de wolframio y no de tungsteno. Así, según estas normas, los términos correctos serán, por ejemplo, los de wolframatos y ácido wolfrámico frente a tungstatos y ácido túngstico.

Debido probablemente al elevado punto de fusión del wolframio y a los problemas experimentales que ello conlleva en su obtención, el empleo del wolframio metálico fue bastante reducido hasta que, en 1909, W. D. Coolidge consiguió hacerlo dúctil a partir del polvo metálico mediante una combinación de tratamiento térmico y mecánico. Hacia 1904 se empezó a utilizar como filamento de lámparas, y ésta fue su aplicación más importante durante largo tiempo.

Las principales aplicaciones del wolframio se centran en los aceros al wolframio y en diversas aleaciones, por sus especiales propiedades térmicas y mecánicas.

En el desarrollo de la química del wolframio se dio un rápido crecimiento como lo indican las numerosas referencias a publicaciones sobre sus compuestos recogidas en enciclopedias como las de Gmellin y Pascal. Siguió un período de relativo abandono, y en la actualidad hay un resurgir del interés por los mismos. Entre los campos de mayor actividad en la química del wolframio en el momento actual, podríamos señalar los referentes a carbonilos y a compuestos organometálicos.

II. EL ELEMENTO

1. Abundancia del wolframio. Minerales.

El wolframio ocupa el lugar cincuenta y cuatro entre los elementos, en cuanto a su abundancia en la corteza terrestre, siendo ésta de 1,5 ppm. Se han encontrado depósitos de wolframio en prospecciones geobotánicas; actuando como indicador de los mismos el contenido anómalo de wolframio en las plantas.

En la Tabla I se recogen los datos del contenido en wolframio de distintos materiales.

TABLA I

CONTENIDO EN WOLFRAMIO DE DISTINTOS MATERIALES

MATERIAL	*W (ppm)*	*MATERIAL*	*W (ppm)*
Suelos	1	Plantas marinas	0,035
Rocas ígneas	1,5	Plantas terrestres	0,07
Pizarras	1,8	Animales marinos	0,005-0,05
Areniscas	1,6	Animales terrestres	0,00025-0,005
Piedras calizas	0,6	Sangre de mamíferos	0,001
Agua del mar	0,0001		

El wolframio se encuentra en sus minerales en forma de wolframato. De ellos los más importantes son la wolframita y la scheelita. El elemento más frecuentemente asociado al wolframio es el estaño, en forma de casiterita, pero se encuentran también acompañando al wolframio, bismuto, plomo, molibdeno, cobre, cinc y otros metales.

La wolframita es una disolución o mezcla de los isomorfos ferberita ($FeWO_4$) y hubnerita ($MnWO_4$). Es monoclínica, se presenta en forma de cristales tabulares, con caras verticales estriadas o tabulares, de color pardo rojizo o negruzco, o en forma de masas granulares de color negro marronáceo. Es muy pesada (densidad: 7,1, - 7,5), semidura (5 - 5,5), fácilmente exfoliable, semiopaca o traslúcida con brillo entre submetálico y resinoso. El polvo tiene color entre negro y marrón rojizo. Funde con dificultad, dando lugar a un glóbulo magnético. Es insoluble en ácidos. Se encuentran grandes depósitos en China meridional, Malasia, Birmania, Bolivia, Canadá y Australia. En Europa se localiza en Gran Bretaña, Checoslovaquia, RPA, Portugal, y España (Galicia, León, Andalucía, y Cáceres). También se encuentra en Italia y Estados Unidos de América (Colorado).

La scheelita ($CaWO_4$) es tetragonal, se presenta en forma de cristales bipiramidales pseudooctaédricos, con sólo algunas caras estriadas, de color amarillo verdoso o gris rojizo. Raras veces se encuentra como masas granulares blancas o amarillentas. Es semidura (4,5 - 5), muy pesada (densidad: 5,9, - 6,1), frágil y exfoliable, transparente, con brillo entre vítreo y adamantino. El polvo es de color blanco. Funde con dificultad. Es soluble en ácidos. Con frecuencia contiene molibdeno. Se encuentra en Bolivia, Birmania, Malasia,

Japón, China, USA, Austria, Brasil. En España está muy extendida y los yacimientos más importantes se localizan en Ponferrada, Montoro, Estepona y Mérida.

Otros minerales de menor interés son: reinita, de la misma composición que la ferberita, el ocre de wolframio, ácido wolfrámico hidratado natural; raspita y stolcita, formas cristalinas de wolframato de plomo y tungstenita, sulfuro de wolframio (WS_2).

2. Características atómicas. Isótopos.

El wolframio se sitúa en el grupo VIA del sistema periódico de los elementos y pertenece a los llamados elementos de la tercera serie de transición. Se trata de uno de los metales pesados. En la Tabla II se indican algunas características atómicas del mismo.

TABLA II

CARACTERISTICAS ATOMICAS DEL WOLFRAMIO

Número atómico	74
Peso atómico	183,85
Configuración electrónica del estado fundamental	[Xe] $4f^{14}\ 5d^4\ 6s^2$; $^5D_0$
Volumen atómico	10,46 $cm^3\ mol^{-1}$
Radio atómico	1,46 A
Primer potencial de ionización	7,98 eV
Potenciales de ionización sucesivos (extrapolados)	2º:17,7; 3º:24; 4º:35; 5º:48; 6º: 61 eV
Radios iónicos: W^{4+}	0,70 A
W^{6+}	0,62 A

El wolframio natural es una mezcla de cinco isótopos estables:

N.º MASICO, A	*ABUNDANCIA RELATIVA (%)*	*ESPIN NUCLEAR (I)*
180	0,13	
182	26,31	0
183	14,28	1/2
184	30,64	0
186	28,64	0

Se han descrito hasta diecisiete isótopos radiactivos, con número másico, A, entre 173 y 189. Existen cinco pares de isómeros nucleares para A = 179, 180, 181, 183 y 185, respectivamente. La vida media de los isótopos está comprendida entre 14 segundos (^{181m}W) y 140 días (^{181}W).

Los núclidos A = 185 (beta, 75 días) y 187 (beta, 24 horas) son los que se usan como trazadores y se obtienen normalmente como metal o como disolución wolframato.

3. Estructura del metal.

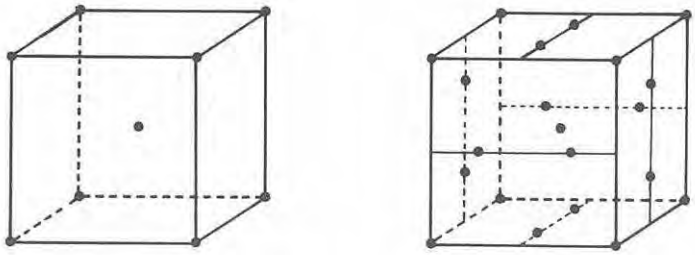
El wolframio se presenta ordinariamente en su forma estable, α-W, que corresponde a una estructura típicamente metálica, con una red cúbica centrada en el espacio (Fig. 1a). En ella todos los átomos metálicos ocupan posiciones equivalentes y presentan una coordinación cúbica.

Existe una segunda forma elotrópica, el β-W, de baja temperatura, también cúbica, en cuya celda elemental se pueden diferenciar dos tipos de átomos metálicos: unos (W′) situados en los vértices y en el centro, y otros (W″), situados dos en cada cara de la celda elemental (Fig. 1b). Cada átomo W′ está rodeado por 12 W″ más próximos, todos a la misma distancia, mientras que los átomos W″ se encuentran en un entorno de 14 átomos, a distancias diferentes, en grupos de 2, 4 y 8.

TABLA III

DATOS REFERENTES A LAS DOS ESTRUCTURAS DE WOLFRAMIO

FORMA	*TIPO*	*SIMETRIA*	*N.º ATOMOS /CELDA*	*DIMENSION DE LA CELDA, a (A)*	*DISTANCIAS ENTRE ATOMOS (A)*
α	A2	Im3n (O^9_h)	2W	3,165	8 (W–W):2,741
β	A15	Pm3n (O^3_h)	2W′; 6W″	5,038	W′ : 12(W′ –W″): 2,82 W″: 2(W″–W″): 2,52 4(W″–W′): 2,82 8(W″–W″): 3,09



a b

Fig. 1. Celda elemental de: a/α–W; b/β–W.

El β-W se obtiene a temperaturas inferiores a los 650°C, por métodos químicos, como la reducción de un óxido. Por encima de los 650°C se transforma en α-W de modo irreversible, aunque lentamente. Si bien algunos arguyen que el β-W es un óxido, W_3O, y no una forma polimórfica del metal, el β-W se ha podido obtener con un contenido en oxígeno inferior a 0,01 átomos de oxígeno por átomo de wolframio.

El β-W muy puro es pirofórico.

4. Propiedades físicas del wolframio

En la tabla IV se recogen los datos correspondientes a algunas propiedades físicas del wolframio.

TABLA IV

ALGUNAS PROPIEDADES FISICAS DEL WOLFRAMIO

Color	Gris acero; gris oscuro (polvo)
Densidad	18,7 – 19,3 g cm^{-3} (20°C)
Temperatura fusión, PF	3410 ±20°C
Entalpía de fusión	35,23 kJ mol^{-1}
Temperatura ebullición, PE	5500 – 5900°C
Entalpía de vaporización	772,28 kJ mol^{-1} (PE)
Entalpía de sublimación	847,3 kJ mol^{-1}
Energía de red (α – W)	904,2 kJ mol^{-1}
Capacidad calorífica	W(s): 24,98 J mol^{-1} K^{-1} (25°C)
	$Cp = 24,98 + 3,18.10^{-3}\ T^2$ (T = °K)
	W(g): 21,2978 J mol^{-1} K^{-1}

Presión de vapor	T (°C)	mmHg
	2016	$6{,}8.10^{-9}$
	2384	$6{,}4.10^{-7}$
	2744	$8{,}7.10^{-5}$
	PE	$3{,}3.10^{-2}$

Susceptibilidad magnética	$0{,}29.10^{-6}$ u.e.m. g^{-1}
Resistividad eléctrica, ρ	5,65 μΩ cm (300 K) 24,93 μΩ cm (1000 K) 56,67 μΩ cm (2000 K)
Coeficiente dilatación lineal	$4{,}44.10^{-6}$ (25°C) $7{,}26.10^{-6}$ (2027°C)
Conductividad térmica	1,23 watt cm^{-1} K^{-1} (1824°) 1,40 watt cm^{-1} K^{-1} (2577°)

La discrepancia que en algunos casos se da con relación a los valores cuantitativos de las propiedades del wolframio, se debe a diferencias en el tratamiento previo de las muestras, ya que el metal se obtiene por metalurgia de polvo. De manera especial son sensibles a estos tratamientos sus propiedades mecánicas, así el forjado aumenta su dureza. El metal es dúctil y capaz de ser forjado en caliente. Sus propiedades más características son la alta densidad, la dureza y especialmente el elevado punto de fusión. Este último es el más alto entre todos los elementos químicos y es la razón de sus aplicaciones técnicas más importantes.

En general, el comportamiento físico del wolframio es consecuencia del elevado valor que alcanza su energía de red o energía de enlace. La fuerza de enlace en los metales aumenta claramente cuando intervienen orbitales d en el enlace metálico, como ocurre en los metales de las series de transición. Esto es cierto también para la fase líquida. Así, en el caso del wolframio mientras la energía de la red metálica en el sólido es de 904,2 kJ mol^{-1}, la entalpía de fusión tiene un valor de sólo 35,23 kJ mol^{-1}. Ello pone de manifiesto que en el metal fundido se mantienen las fuerzas cohesivas. La fortaleza del enlace metálico varía a lo largo de cada serie au-

mentando hasta que alcanza un valor máximo en la zona central para volver después a disminuir. En la primera serie se da un comportamiento especial en la zona central relacionado con configuraciones de espín de cromo, manganeso y hierro. El wolframio, situado en el centro de la tercera serie de transición presenta un valor máximo para la energía del enlace. El modelo de bandas aplicado a los sólidos justifica este hecho, por tratarse de bandas d considerablemente estrechas y semiocupadas, por ser la situación que, teóricamente, conduce a la máxima fortaleza de enlace.

El wolframio es uno de los metales más densos; es un buen conductor de la electricidad, un 50% menos que el cobre, pero más que el níquel y el hierro. Es menos dúctil que otros metales (zirconio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, molibdeno). A temperatura ambiente es bastante frágil y existe un gran peligro de agrietamiento o rotura.

5. Obtención.

La materia prima para la obtención de wolframio la constituyen las menas de wolframita y de scheelita. Debido a su bajo contenido en el metal (2 - 3%), han de someterse a un enriquecimiento previo mediante procedimientos mecánicos y magnéticos o de flotación.

La wolframita enriquecida se trata con carbonato sódico en un horno, a 800°C donde ocurren las reacciones:

$$4FeWO_4 + 4Na_2CO_3 + O_2 \longrightarrow 4Na_2WO_4 + 2Fe_2O_3 + 4CO_2$$
$$6MnWO_4 + 6Na_2CO_3 + O_2 \longrightarrow 6Na_2WO_4 + 2Mn_3O_4 + 6CO_2$$

La masa resultante se lixivia con agua, resultando la disolución de wolframato sódico.

La scheelita se puede atacar también por fusión con carbonato sódico, pero en este caso en la lixiviación se forma un depósito de

wolframato cálcico que dificulta el paso del wolframio a la disolución:

$$CaWO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow CaO + Na_2WO_4 + CO_2$$
$$Na_2WO_4 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2NaOH + CaWO_4$$

Por esta razón, en la fusión de scheelita con carbonato sódico se adiciona arena de cuarzo con lo que se forma silicato cálcico poco soluble que se elimina por filtración después del tratamiento con agua:

$$2CaWO_4 + 2Na_2CO_3 + SiO_2 \longrightarrow Ca_2SiO_4 + 2Na_2WO_4 + 2CO_2$$

En la disolución de wolframato sódico se eliminan impurezas, como ácido silícico, arsénico, fósforo y molibdeno.

En los dos casos, a partir de la disolución de wolframato sódico, se precipita wolframato cálcico (por adición de cloruro cálcico) que, a su vez, se convierte en ácido wolfrámico insoluble (H_2WO_4) por adición de ácido clorhídrico.

Un proceso de purificación adicional consiste en disolver el ácido wolfrámico en disolución de amoníaco y volver a precipitarlo por tratamiento con ácido.

La extracción del wolframio a partir de la scheelita se efectúa también por tratamiento de ésta con ácido clorhídrico, al que se adiciona algo de ácido nítrico.

$$CaWO_4 + 2HCl \longrightarrow H_2WO_4 + CaCl_2$$

El ácido wolfrámico se extrae con disolución de amoniaco y los fosfatos y arseniatos se precipitan con cloruro magnésico.

$$H_2WO_4 + 2NH_4OH \longrightarrow (NH_4)_2WO_4 + 2H_2O$$

El ácido wolfrámico se puede precipitar en el filtrado por adición de ácido, pero el producto que se obtiene es más puro si se

precipita el wolframato cálcico, como en los casos antes indicados, y se repiten las operaciones anteriores.

En cualquier caso se obtiene un mayor grado de purificación mediante la precipitación de cristales de parawolframato amónico, $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}.11H_2O$, por adición cuidadosa de ácido a una disolución de wolframato amónico, o por eliminación parcial de amoniaco mediante evaporación.

Tanto el ácido wolfrámico como el parawolframato amónico, por calcinación dan lugar al óxido, WO_3,

$$H_2WO_4 \xrightarrow{\Delta} WO_3 + H_2O$$

$$(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}.11H_2O \xrightarrow{\Delta} 12WO_3 + 10NH_3 + 16H_2O$$

El óxido de wolframio se reduce, en corriente de hidrógeno, a 1.200°C:

$$WO_3 + 3H_2 \longrightarrow W + 3H_2O$$

Cuando la aplicación posterior del metal admite la presencia de impureza de carburo, la reducción puede hacerse con carbón, a 1.400-1.800°C:

$$WO_3 + 3C \longrightarrow W + 3CO$$

Esta reducción puede aplicarse directamente a wolframatos:

$$CaWO_4 + 3C \longrightarrow CaO + W + 3CO$$
$$Na_2WO_4 + 3C \longrightarrow Na_2O + W + 3CO$$

El wolframio puede someterse a ulteriores procesos de purificación mediante la formación de compuestos volátiles que se purifican por destilación. Así, en el proceso de van Arkel, el wolframio, en forma de hilo, reacciona con cloro a 1.200°C para formar el hexacloruro que, separado de las impurezas por su volatilidad, se des-

compone depositando wolframio sobre otro hilo del mismo metal, a temperaturas superiores, de acuerdo con las reacciones:

$$W + 3Cl_2 \underset{2.000^oC}{\overset{1.200^oC}{\rightleftharpoons}} WCl_6 \quad (PE = 346{,}7^oC)$$

Otros procedimientos de purificación suponen la descomposición térmica de pentabromuro, WBr_5 (PE=333°C) o la reducción con hidrógeno del hexacloruro o de un oxocloruro.

Debido a que la temperatura de fusión del wolframio es superior a las temperaturas a las que tiene lugar el proceso de su obtención, el metal se obtiene en forma de polvo. Con el polvo se obtiene una masa coherente mediante la llamada «metalurgia de polvo», aplicada por primera vez al wolframio, y que se aplica a metales de elevado punto de fusión, como molibdeno, circonio y otros. El metal, en forma de polvo, se somete a gran presión y situada la barra en atmósfera de hidrógeno, se calienta actuando el mismo metal como resistencia, con lo que se consigue la sinterización. Al final se eleva la temperatura hasta las proximidades de la temperatura de fusión. Mediante este tratamiento repetido se consigue aumentar la cohesión y la tenacidad. A la barra obtenida por sinterización se le puede dar la forma deseada mediante adecuados tratamientos en caliente.

6. Reactividad química.

El wolframio es inerte frente al aire y al oxígeno a temperatura ambiente; comienza a oxidarse apreciablemente a los 400°C. Por esta razón, el trabajo del wolframio a altas temperaturas ha de hacerse en vacío o en atmósfera protectora. No reacciona con el hidrógeno.

No reacciona con agua, excepto a altas temperaturas, a las que forma el trióxido. También lo oxidan a trióxido, N_2O, NO y NO_2 a

altas temperaturas. Es atacado por flúor a temperatura ambiente; por el cloro a unos 300°C y por el iodo alrededor de los 800°C.

El wolframio reacciona a altas temperaturas con boro, carbono, silicio, nitrógeno, azufre, selenio y teluro para formar los compuestos binarios correspondientes. Con monóxido de carbono forma carburo y con amoniaco, nitruro, a temperatura más baja que con nitrógeno.

A temperaturas inferiores a los 100°C el wolframio no es atacado por la mayoría de ácidos y álcalis. Es atacado rápidamente por una mezcla de ácidos fluorhídrico y nítrico, a temperatura ambiente, y por el agua regia a 100°C.

Las disoluciones de KOH lo atacan si contienen oxidantes como KNO_2, $KClO_3$ o PbO_2. Con álcalis fundidos reacciona lentamente en presencia de oxígeno y rápidamente con mezclas de NaOH y alguno de los oxidantes indicados.

Con metales forma numerosas aleaciones.

7. Aspectos analíticos.

La determinación cuantitativa del wolframio se realiza, ordinariamente, en forma de trióxido; ello exige la separación previa de otros elementos que pueden precipitar en la formación del ácido wolfrámico. Esta dificultad se presenta también en los métodos basados en la precipitación de wolframatos, MWO_4 (M=Pb, Ba, Ca, Cd).

La precipitación puede conseguirse también con numerosos compuestos orgánicos, aunque en muchos casos los precipitados no tienen composición definida. Por ello se calcinan a WO_3. Entre estos reactivos orgánicos los más importantes son cinconina y oxina. Esta última forma el compuesto $WO_2(C_9H_6ON)_2$. También se utilizan diversos agentes quelantes.

Los procedimientos valorimétricos no son muy útiles debido a

numerosas interferencias. Entre estos métodos están: la precipitación con Pb^{2+} y Ba^{2+}; los métodos redox que suponen reducción de W(VI) a W(V) con Cr(II), Ag o Zn; la reducción de W(VI) a W(IV) con aleaciones y amalgamas. Generalmente, la disolución reducida se recoge en disolución de Fe^{3+} y se valora el Fe^{2+} producido.

Mediante el método de activación de neutrones, con un flujo de 10^{13} n $cm^{-2}s^{-1}$, la sensibilidad para el wolframio es de $0{,}73.10^{-9}$g (1 hora de radiación).

8. Aplicaciones.

El wolframio puro se utiliza como filamento para lámparas de incandescencia; en la fabricación de tubos de vacío, contactos y otras partes de equipos eléctricos; como anticátodo en generadores de rayos X. Debido a que su expansión térmica es aproximadamente la misma que la del vidrio de borosilicato, se usa para uniones vidrio-metal.

Las principales aplicaciones de wolframio son las de diversos aceros. Normalmente se adiciona al acero como ferrowolframio abtenido por reducción de WO_3 con cok en horno eléctrico. En el acero el wolframio forma carburos resistentes al desgaste. Las herramientas fabricadas con aceros de «alta velocidad» conservan la dureza y filos cortantes afilados a altas velocidades de corte (es decir, a altas temperaturas).

El wolframio se utiliza también en aleaciones en las que no participa el hierro. Las aleaciones Cu - W y Ag - W se utilizan para llaves e interruptores de circuitos. Las stellitas (W, 12 - 16%; C, 2,5%; Co, 48 - 53%; Cr, 28 - 32%) son muy resistentes a la corrosión y al desgaste, incluso a altas temperaturas, por lo que se emplean en equipos para trabajo con productos corrosivos y metales en caliente.

III. COMPUESTOS DE WOLFRAMIO

1. Aspectos generales.

El wolframio forma compuestos en los que presenta estados de oxidación comprendidos entre –II y VI. Los estados de oxidación más bajos se dan sólo en compuestos organometálicos y con ligandos π-aceptores.

La química del wolframio es muy semejante a la del molibdeno en muchos aspectos, como son: la formación de compuestos con ligandos π-aceptores, la mayor estabilidad de los estados de oxidación altos, la formación de iso- y heteropoliácidos y la no existencia de gran número de compuestos para el estado de oxidación III, a diferencia de lo que ocurre con el Cr(III). La química de Cr(IV) y Cr(V) en disolución acuosa es muy reducida, a diferencia de la de Mo y W para estos estados de oxidación, que, por otra parte, son los más frecuentes para los compuestos de coordinación de estos dos elementos. En algunos casos Mo y W alcanzan el número de coordinación ocho, desconocido para el cromo. Ambos elementos, molibdeno y wolframio, presentan una gran variedad en los aspectos estructurales además de la diversidad de estados de oxidación, lo que hace que su química sea de las más complejas dentro de los elementos de transición. Como dos casos límite en sus propiedades podemos considerar, p. ej., el hexacloruro de wolframio (WCl_6), compuesto molecular y volátil y los carburos (W_2C y WC), con puntos de fusión muy elevados y extremadamente duros.

En estados de oxidación II y III es frecuente la formación de enlaces metal - metal dando lugar a especies con dos átomos metálicos o a clusters superiores. Se conocen también compuestos con enlace metal-metal entre wolframio y otro metal distinto.

A diferencia del molibdeno, el wolframio no parece desempeñar ningún papel biológico. No se ha comprobado que sus com-

puestos sean venenosos (excepto posiblemente en cantidades grandes). Sin embargo, se ha comprobado un antagonismo wolframio - molibdeno. El wolframio, en cantidades considerables inhibe la utilización de molibdeno en la formación de xantina oxidasa en ratas.

Prescindiremos de la consideración de las aleaciones y fases intermetálicas de wolframio, ya que otra de las intervenciones se refiere a esta temática.

2. Compuestos binarios con algunos elementos no metálicos

El wolframio forma compuestos duros, de elevados puntos de fusión y químicamente inertes, con elementos no metálicos como: boro, carbono, silicio, nitrógeno y fósforo. Algunos de estos compuestos son intersticiales, aunque la distribución de los átomos de metal no corresponde a la estructura del metal puro.

Estos compuestos se pueden obtener, en general, por síntesis directa entre los elementos, a altas temperaturas y en atmósfera protectora. La estequiometría resultante depende de las cantidades relativas empleadas y de la temperatura a que se efectúe la síntesis.

Los boruros (W_2B, WB, W_2B_5, WB_2, WB_4) son sólidos refractarios, con conductividad metálica. En el W_2B se da un empaquetamiento compacto de átomos metálicos y los átomos de boro ocupan posiciones tetracoordinadas. En WB existen cadenas en zig-zag de átomos de boro y en WB_2 se encuentran planos alternados de átomos de B y de átomos metálicos.

Los carburos (W_2C y WC) son de gran interés por su extraordinaria dureza. En ellos los átomos de metal presentan empaquetamiento compacto y los átomos de carbono ocupan la mitad o todos los huecos octaédricos, según la estequiometría.

Los nitruros (W_2N, WN, WN_2) son muy duros y resistentes al desgaste.

Los fosfuros (WP, WP_2) son refractarios y resistentes a la corrosión. También los siliciuros (W_3Si, W_5Si_3, WSi_2) tienen puntos de

fusión muy elevados y una gran resistencia a la oxidación y al ataque químico. En W_3Si y W_5Si_3 los átomos de Si ocupan huecos de la red metálica compacta. WSi_2 es estructuralmente análogo a WB_2.

3. Compuestos halogenados.

Se conocen haluros binarios de wolframio en todos los estados de oxidación de II a VI. Los oxohaluros se limitan, con alguna excepción, a W(VI). Se conoce también un gran número de haluros y oxohaluros complejos de carácter aniónico.

En la Tabla V se recogen los haluros binarios. Los hexahaluros son compuestos moleculares, con moléculas octaédricas. Se pueden obtener por halogenación directa del metal. Se hidrolizan con facilidad para dar ácido wolfrámico.

TABLA V

HALUROS BINARIOS DE WOLFRAMIO

WF_6	gas incoloro; líq. amarillo claro; PF: 1,9°C; PE: 17,08°C
WCl_6	cristales azul-negro; PF: 275°C; PE: 346°C
WBr_6	sólido azul oscuro; PF: 232°C
WF_5Cl	líquido amarillo
$(WF_5)_4$	amarillo; despropor. 25°C
$(WCl_5)_2$	verde oscuro; PF: 248°C; PE: 275,6°C
WBr_5	PF: 286°C; PE: 333°C
WF_4	sólido rojo-marrón
WCl_4	sólido negro
WBr_4	sólido negro
WI_4	sólido negro
WCl_3	cluster $[W_6X_{12}]^{4+}$
WBr_3	
WI_3	
WCl_2	gris; cluster $[W_6X_8]^{4+}$
WBr_2	amarillo gris
WI_2	marrón

Los pentahaluros se obtienen, en general, por reducción de hexahaluros. En fluoruro y cloruro el átomo metálico presenta una

coordinación octaédrica, dando lugar al tetrámero y al dímero, respectivamente (fig. 2). Se descomponen térmicamente. Así:

$$2WCl_5 \xrightarrow{\Delta} WCl_4 + WCl_6$$
$$2WBr_5 \xrightarrow{\Delta} 2WBr_4 + Br_2$$

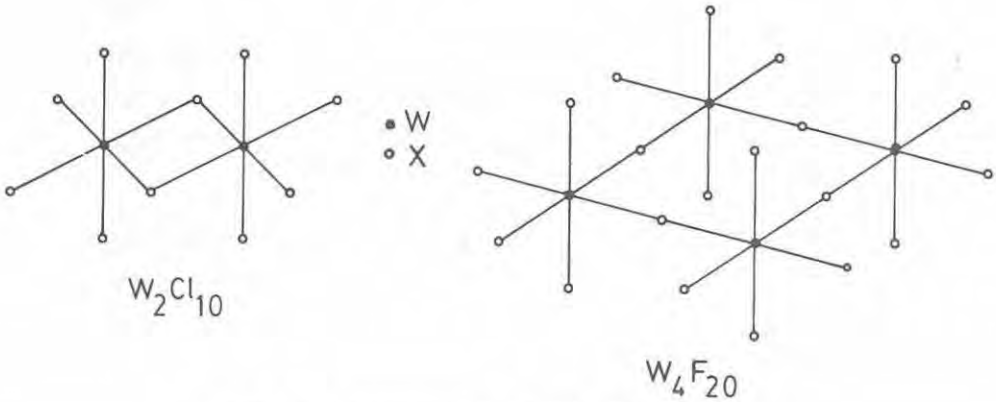


Fig. 2. Estructuras de W_2Cl_{10} y W_4F_{20}

Los tetrahaluros se obtienen por reducción de haluros superiores. Se hidrolizan y se oxidan con facilidad. Se descomponen por el calor según distintos procesos, p.ej.,

$$3WX_4\ (X = Cl, Br) \xrightarrow{\Delta} 2WX_5 + WX_2$$
$$WI_4 \xrightarrow{\Delta} WI_2 + I_2$$

WCl_4 forma agujas oscuras, con una estructura de cadenas de octaedros que comparten aristas. Las distancias entre los átomos metálicos más próximos son alternadamente cortas y largas, lo que pone de manifiesto la existencia de enlaces metal - metal.

En los trihaluros la unidad estructural es el cluster $[W_6X_{12}]^{6+}$ (Fig. 3a), que puede describirse como un octaedro de átomos metálicos y un átomo de halógeno en el centro de cada una de las aristas del cubo en el que se inscribe el octaedro W_6. Cada átomo de halógeno se sitúa sobre una arista del octaedro de átomos metálicos. Aplicando el método de orbitales moleculares a esta especie, a cada átomo metálico le queda, sin participar en el enlace de cluster, un

orbital de valencia vacío y dirigido hacia fuera del octaedro, indicados por líneas de puntos en Fig. 3. El ion $[W_6X_{12}]^{6+}$ se une mediante esos orbitales a $6X^-$ dando lugar al trihaluro $W_6X_{12}X_6$.La distancia media entre átomos metálicos en el cluster es de de 2, 64 A, menor que la que existe en el metal (2, 74 A).

En cuanto a los dihaluros, en ellos existe el cluster $[W_6X_8]^{4+}$ (fig. 3b) en el que los átomos de halógeno se sitúan sobre las caras del octaedro W_6 (en los vértices del cubo circunscrito). Como en el caso anterior, cada átomo metálico dispone de un orbital vacío. Los dihaluros presentan una estructura laminar. Cada unidad $[W_6X_8]^{4+}$ se une a $2X^-$ terminales en posiciones axiales, y por las posiciones ecuatoriales a $4X^-$ que comparte con otras tantas unidades vecinas de la misma lámina.

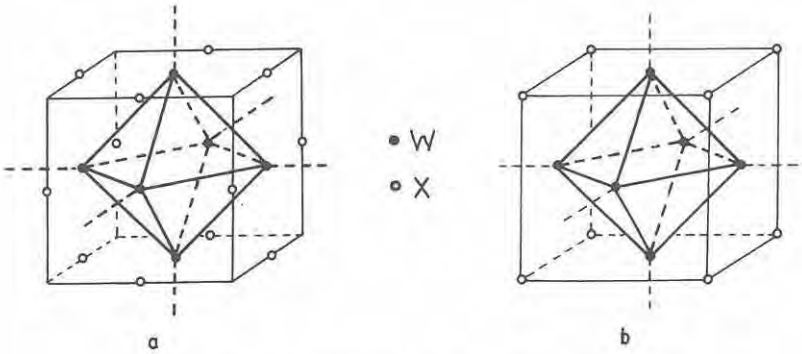


Fig. 3. Distribución de los átomos en:
a) $[W_6X_{12}]^{6+}$; b) $[W_6X_8]^{4+}$

Algunos dihaluros pueden obtenerse por desproporcionación de tetrahaluros, como ya se ha señalado. A partir del WCl_2, por tratamiento con Cl_2 a 100°C, se puede obtener WCl_3.

Los oxohaluros neutros se forman principalmente con W(VI) y responden a las fórmulas generales : WOX_4, WO_2X_2 y WOX_4.

Las especies complejas halogenadas y oxohalogenadas se dan preferentemente con estados de oxidación V y VI, y en cierto grado

con IV. Con el estado de oxidación III se forma la especie dímera $[W_2Cl_9]^{2-}$ formada por dos octaedros WCl_6 que comparten una cara. Existe una fuerte interacción entre dos átomos metálicos, correspondiente a un triple enlace ($d_{W-W} = 2{,}41$ A).

4. Combinaciones oxigenadas.

Oxidos binarios

Son los óxidos WO_2 y WO_3.

El trióxido, polvo amarillento (PF: 1200°C), es el producto final de la calcinación del metal y de otros compuestos del mismo. No es atacado por ácidos, pero se disuelve en bases para formar los wolframatos. Se conocen varias modificaciones alotrópicas. A temperatura ambiente presenta una estructura tipo ReO_3 deformada.

El dióxido se presenta como polvo cristalino marrón, con una estructura tipo rutilo deformada en la que se dan fuertes interacciones W - W. Se puede obtener por reducción del trióxido con hidrógeno y vapor de agua, a 800 - 900° C.

Existen una serie de óxidos, de composición WO_x, ($2 < x < 3$) que se obtienen por calentamiento de WO_3 en vacío, por calentamiento de WO_3 con W en atmósfera inerte o por reducción de WO_3 con hidrógeno. Se trata de fases de composición definida: $W_{18}O_{49}$, $W_{20}O_{58}$, etc.

Azules de wolframio

Son compuestos que se obtienen por reducción suave de disoluciones aciduladas de wolframatos o de suspensiones de WO_3 en agua. El WO_3 húmedo adquiere un tinte azulado por exposición a la radiación ultravioleta por formación de estos compuestos. Se trata de compuestos de valencia mixta con distintas relaciones

W(VI)/W(V). Son sistemas de composición H_xWO_3, p. ej.: $H_{0,5}WO_3$ y $WO_{2,67}(OH)_{0,33}$.

Bronces de wolframio

Son óxidos mixtos, no estequiométricos, de fórmula general M_xWO_3 ($O < x < 1$), donde M es normalmente un ión de metal alcalino, aunque puede ser también un ión alcalinotérreo, amonio, lantánido, etc. El primer bronce de wolframio fue preparado por Wöhler en 1823. Mediante reducción de una mezcla de Na_2WO_3 en hidrógeno, obtuvo cristales brillantes, coloreados, de aspecto parecido al de los bronces metálicos. Son compuestos que presentan brillo metálico y colores diversos. Son conductores o semiconductores, según la naturaleza del metal M y el valor de x. En ellos parte de los átomos de wolframio presentan estado de oxidación V y el resto mantiene el estado de oxidación VI, y como consecuencia aparecen las propiedades metálicas de estos compuestos.

La estructura cúbica de los bronces se puede considerar derivada de la del ReO_3, cuya celda elemental está constituida por átomos metálicos en los vértices y átomos de oxígeno en los centros de las aristas del cubo. Se trata, en el caso de los bronces, de octaedros WO_6 que comparten sus vértices en las tres direcciones. A lo largo de cualquiera de los ejes cúbicos se sitúan filas de octaedros que forman anillos de cuatro miembros. En esos canales se alojan los cationes metálicos M. Las filas de octaedros, regulares o deformados, pueden dar lugar también a anillos de cinco y de seis miembros. Según los modos de agrupación de los octaedros aparecen diversas estructuras: cúbica, hexagonal y tetragonal (Fig. 4). La sucesión de octaedros en la dirección c es semejante en todas las estructuras, de forma que los canales de sección cuadrangular, pentagonal o hexagonal se disponen paralelos al eje c. Por razones de tamaño, los canales triangulares no son ocupados por cationes metálicos.

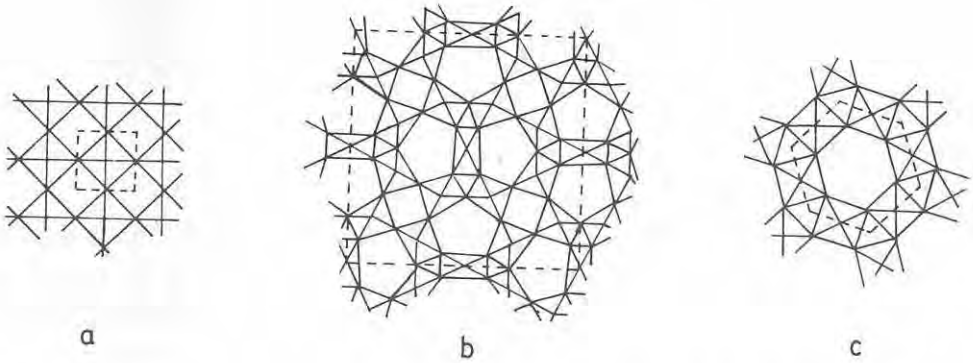


Fig. 4.– Proyección sobre un plano perpendicular al eje c de las estructuras de bronces de wolframio: a) cúbica; b) tetragonal; c) hexagonal.

TABLA VI

RELACION ENTRE ESTRUCTURA Y COMPOSICION EN LOS BRONCES DE WOLFRAMIO

ESTRUCTURA	*CANALES*	*POSICIONES POSIBLES DE M POR CELDA*	*ATOMOS DE W POR CELDA*	*VALOR MAXIMO DE X*
Cúbica	Cuadrados	1	1	1
Tetragonal	Triangulares Cuadrangulares Pentagonales	– 4 8	20	0,6
Hexagonal	Triangulares Hexagonales	– 1	3	0,33

Como se recoge en la Tabla VI, la estructura de los bronces depende de su composición; al aumentar el contenido en M la estructura variará en el sentido hexagonal → tetragonal → cúbica.

Los bronces de wolframio se pueden obtener: por reducción de WO_3 con el metal en fase de vapor; por reacción de M_2WO_4, WO_3 y W a altas temperaturas; por reacción de cloruro metálico con WO_3 y WO_2 y por reducción electrolítica de M_2WO_4 y WO_3 fundidos.

Se trata de compuestos muy poco reactivos. Reaccionan sólo con sustancias que puedan alterar la red de WO_3, que se ve protegida por los cationes metálicos alojados en los canales. No los atacan los ácidos, incluso en concentraciones relativamente fuertes.

Acido wolfrámico y wolframatos.

El trióxido de wolframio se disuelve en disoluciones acuosas de los hidróxidos alcalinos con formación de los wolframatos correspondientes, M_2WO_4. Al acidificar ligeramente las disoluciones de WO_4^{2-} se forman aniones poliméricos, pero en medio fuertemente ácido se puede obtener $WO_3.2H_2O$ polvo blanco o el monohidrato $WO_3.H_2O$, polvo amarillo, a partir de la disolución caliente. Se trata de óxidos hidratados.

A partir de disoluciones de wolframatos de metales alcalinos se pueden obtener los wolframatos de diversos metales. También se pueden preparar por fusión de WO_3 con el óxido o el carbonato del metal, o por fusión del cloruro del metal con Na_2WO_4.

Iso- y heteropoliwolframatos.

Los isopoliwolframatos que se forman al acidular las disoluciones de wolframato constituyen el sistema de isopoliácidos más estudiado, aunque ello no supone que sea el más conocido. La dificultad principal en este estudio radica en la lentitud con que se alcanza el equilibrio en estos sistemas.

Los polianiones constan fundamentalmente de octaedros WO_6, lo que indica que la polimerización de los grupos WO_4^{2-} supone un aumento del n.° de coordinación del metal.

Los polianiones son de dos tipos: iso- y heteropolia niones, según contengan W, O o H o incluyan además uno o dos átomos de otro elemento.

En el sistema de los isopoliwolframatos se puede establecer el siguiente esquema de condensación, en función de la acidez del medio:

$$12WO_4^{2-} + 14H^+ \overset{\substack{pH=6 \\ -6H_2O}}{\rightleftharpoons} \underset{\text{parawolframato A}}{2HW_6O_{21}^{5-}} \overset{-H_2O}{\rightleftharpoons} \underset{\text{parawolframato Z}}{W_{12}O_{41}^{10-} \text{ ó } H_{10}W_{12}O_{46}^{10-}}$$

$$12nWO_4^{2-} + 18nH^+ \overset{\substack{pH=4 \\ -8H_2O}}{\rightleftharpoons} \underset{\text{pseudo-metawolframato}}{2(HW_6O_{20}^{3-})_n} \rightleftharpoons \underset{\text{metawolframato}}{nH_2W_{12}O_{40}^{6-} \text{ ó } W_{12}O_{39}^{6-}}$$

$$WO_4^{2-} + H^+ \overset{pH=1}{\rightleftharpoons} \frac{WO_3.2H_2O}{WO_3.H_2O}$$

Además de estas especies, que son las que se forman principalmente en la acidificación de wolframato, existen otras especies intermedias. Entre ellas merecen mencionarse el diwolframato, $W_2O_7^{2-}$ y el tetrawolframato, $H_5W_4O_{16}^{3-}$.

Las estructuras de los isopolianiones se basan en octaedros WO_6 que comparten vértices y aristas, pero nunca caras.

Los heteropoliwolframatos se pueden preparar por calentamiento y acidificación de una disolución de wolframato y una sal del otro elemento:

$$SiO_4^{4-} + 12WO_4^{2-} + 28H^+ \longrightarrow H_4(SiW_{12}O_{40}) + 12H_2O$$

En algunos casos el heteroátomo se puede introducir posteriormente:

$$H_2IO_6 + H_{12}W_6O_{24} \longrightarrow H_5IW_6O_{24} + 6H_2O$$

$$H_3PO_4 + H_8W_{12}O_{40} \longrightarrow H_3PW_{12}O_{40} + 4H_2O$$

Muchos de estos aniones son tan robustos que se pueden aislar los ácidos como hidratos cristalinos.

Los aniones que han sido caracterizados estructuralmente se pueden dividir en varios grupos según la relación estequiométrica heteroátomo/wolframio y según la geometría del entorno en que se encuentra el heteroátomo. Los grupos que se pueden considerar son:

a) Heteropolianiones 1:11 y 1:12, con el heteroátomo en coordinación tetraédrica. Las especies 1:12 son las que se forman más fácilmente y, en consecuencia, las más estudiadas. Ejemplos característicos son: $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ $BW_{12}O_{40}^{5-}$ $PW_{11}O_{39}^{7-}$

b) Heteropolianiones 2:18 y 2:17, con coordinación tetraédrica en el heteroátomo. Ejemplo: $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$.

c) Heteropolianiones 1:6, con entorno octaédrico para el heteroátomo. Son especies poco frecuentes en el wolframio. Se conoce $IW_6O_{24}^{5-}$.

Una línea de interés se centra en el estudio de órganoheteropolianiones por su posible relación con la catalisis de superficies de óxidos metálicos. Se trata de obtener aniones con radicales orgánicos unidos a la superficie del anión.

Peroxocompuestos.

El W(WI) forma peroxocompuestos con una relación de grupos peroxo a metal de 4:1, 3:1, 2:1 y 1:1. Son compuestos muy inestables, que se obtienen por reacción de peróxido de hidrógeno con wolframato en medio neutro o ligeramente básico.

5. Algunos compuestos de coordinación

La química de coordinación del wolframio es muy variada, no

sólo por la diversidad de estados de oxidación, sino también por los distintos números de coordinación que el metal presenta y por su tendencia a formar complejos polinucleares.

Vamos a referirnos a algunos de los tipos de complejos sin hacer un estudio completo de los mismos.

Carbonilos.

El hexacarbonilo de wolframio, $W(CO)_6$, se obtiene por reacción del hexacloruro con monóxido de carbono, a presión, en presencia de reductores. La energía de disociación media de los enlaces W - C en el hexacarbonilo alcanza uno de los valores más altos para los enlaces metal - monóxido de carbono (176 kJ mol^{-1}). Su gran estabilidad (entalpía de formación: -950 kJ mol^{-1}) y la facilidad de manipulación del mismo hacen que haya sido muy estudiado, en especial en cuanto a reacciones de sustitución con ligandos, llegando hasta la sustitución de tres grupos CO, lo que se consigue sólo con ligandos bidentados, a altas temperaturas.

El wolframio forma carbonilos, halogenocarbonilos y numerosos compuestos derivados de los carbonilos por sustitución de uno o varios grupos carbonilo por ligandos tales como: NO, CN^-, NH_3, aminas, fosfinas, arsinas, etc.

Se conocen carbonilos aniónicos, como $[W(CO)_5]^{2-}$, $[W(CO)_5X]^-$; aniones dinucleares con CO puente, $[W_2(CO)_{10}]^{2-}$; aniones con halógeno puente, $[W_2(CO)_{10}I]^-$; aniones con halógeno puente entre átomos de metales distintos, como $[CrW(CO)_{10}X)^-$ (X=I, Br), etc.

Se han preparado también derivados con enlace metal - metal entre átomos distintos, p. ej.: $[WCo(CO)_9]^-$, $[WMn(CO)_{10}]^-$ y $[W(CO)_5M'Cl_3]^-$ (M' = Sn, Ge).

Cianuros.

Los más estudiados son los octocianowolframatos $[W(CN)_8]^{3-}$ y

$[W(CN)_8]^{4-}$, cuya estructura varía, según el entorno, entre el dodecaedro y el antiprisma cuadrado, como indican las estructuras en los sólidos siguientes:

$Na_3W(CN)_8.4H_2O$	antiprisma cuadrado
$K_4W(CN)_8.2H_2O$	dodecaedro
$K_4W(CN)_8.6H_2O$	antiprisma cuadrado

En especies de fórmula $[W(CN)_8X_2]^{4-}$ ($X=NH_3$, N_2H_4, etc.) podría alcanzarse el número de coordinación 10.

Mediante reacciones de fotolisis de $[W(CN)_8]^{4-}$ se puede obtener una serie de hidroxo- y oxocianocomplejos, p. ej., $K_4[WO_2(CN)_4]$.

Hidrurocomplejos.

Los hidrurocomplejos de wolframio contienen además ligandos como ciclopentalienilo, fosfinas, NO y CO. Con fosfinas, los más frecuentes son del tipo WH_4L_4, que son estables al aire. Algunos de ellos, como p. ej. $WH_4(PMePh_2)_4$, presentan carácter fluxional.

Existen complejos que contienen los grupos WH_5 y WH_6, como $WH_6(PMe_2Ph)_3$, para el que se propone una estructura de prisma trigonal para los átomos de H con los ligandos fosfina sobre las caras cuadrangulares.

Complejos con dinitrógeno.

La química de los complejos con dinitrógeno presenta, en general, un gran interés desde los puntos de vista biológico e industrial. En cuanto a la reducción del nitrógeno unido al metal con la formación de amoníaco, hay que reseñar el comportamiento de complejos de wolframio con N_2 y ligando fosfina monodentados. Así el tratamiento de cis– $[W(N_2)_2(PMe_2Ph)_4]$ con un exceso de H_2SO_4 del orden de 15 veces, en metanol, a 20° C, da lugar a la formación de amoniaco con un rendimiento del 98%, según la reacción:

$$\text{cis-}\ [W(N_2)_2(PMe_2Ph)_4] \xrightarrow{H_2SO_4/MeOH} 2NH_3 + N_2 +$$

$$+4[PMe_2PhH]HSO_4 + \text{productos oxidados del metal.}$$

Con el complejo de molibdeno se observa un comportamiento semejante, aunque se forma aproximadamente la mitad de cantidad de amoniaco. El primer paso de la reacción parece consistir en la protonación progresiva del átomo de N terminal, al estar la molécula de N_2 unida al metal a través de un sólo átomo, según el proceso:

$$M(N_2)_2L_4 \xrightarrow[-N_2]{HX} MX(N_2H)L_4 \xrightarrow[-(LH)X]{2HX} MX_2(NNH_2)L_3$$

El amoniaco se formará por la desproporcionación:

$$M \equiv N \cdots NH_2 \longrightarrow M + 2/3\ N_2 + 2/3\ NH_3$$

pero en el caso del wolframio, para justificar la cantidad de amoniaco que se forma, habrá que suponer la protonación del átomo de N unido al metal, según:

$$WX_2(NNH_2)L_3 \xrightarrow[-(LH)X]{2HX} MX_3(NHNH_2)L_2 \xrightarrow{HX} 2NH_3 +$$

$$+ 2(LH)X + \text{productos oxidados del metal.}$$

Otro aspecto importante de este tipo de compuestos es el de sus reacciones para dar lugar a la formación de enlaces carbono-nitrógeno. Así, p. ej., trans- $[W(N_2)_2(\text{difosfina})_2]$ reacciona con cloruro de ácido en presencia de HC1 para dar

$$[WCl_2\,(\text{difosfina})_2\,(N_2R)] \qquad (R = Me, Et, t\text{-}Bu, \text{etc.})$$

6.– Compuestos organometálicos.

Los compuestos organometálicos de wolframio tienen una gran semejanza con los de cromo y molibdeno. En ellos actúan como ligandos: benceno y otras moléculas aromáticas; moléculas no saturadas, como butadieno, ciclobutadieno, cicloheptatrieno; y radicales no saturados, como π-alilos y π-ciclopentadienilo. Estos ligandos estabilizan estados de oxidación bajos y dan lugar a tipos de compuestos que de otro modo no existirían. Así mientras no se conocen hidruros simples, si se conoce el π-$C_5H_5W(CO)_3H$.

Otro grupo de compuestos de especial interés son los derivados de aniones carborano. Entre ellos los más conocidos son los derivados de los iones 1,2- y 1,7-$B_9C_2H_{11}^{2-}$ cuya estructura corresponde a un icosaedro con un vértice vacante. La «abertura» del icosaedro, determinada por tres átomos de boro y dos de carbono, se asemeja al anillo ciclopentadienuro y da lugar a una interacción con el metal semejante a la del anillo ciclopentadieno, como se ve en el ejemplo de la Fig. 5.

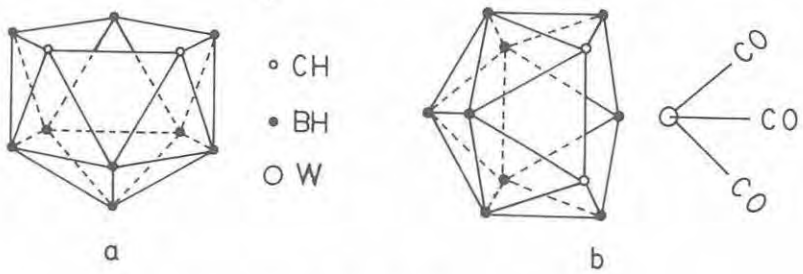


Fig. 5. Estructuras de: a) ión 1,2–$B_9C_2H_{11}^{2-}$;
b) $[(\pi\text{–}B_9C_2H_{11})W(CO)_3]^{2-}$

El wolframio da lugar a la formación de compuestos del tipo metal-carbeno, cuya característica estructural es la agrupación:

$$M{=}C\begin{matrix}\diagup R\\ \diagdown R\end{matrix}$$

Uno de los primeros modos de obtener compuestos de este tipo fue la reacción

$$W(CO)_6 + LiR \longrightarrow (CO)_5W{=}C\begin{smallmatrix}\diagup R\\ \diagdown OLi\end{smallmatrix} \xrightarrow[Me_3OBF_4]{\text{alquilación}} (CO)_5W{=}C\begin{smallmatrix}\diagup R\\ \diagdown OMe\end{smallmatrix}$$

La reacción de un carbeno complejo con BCl_3 conduce a la formación de un carbín complejo, caracterizado por la interacción: $M \equiv CR$. Así:

$$(CO)_5W{=}C\begin{smallmatrix}\diagup OR\\ \diagdown R\end{smallmatrix} + BCl_3 \xrightarrow{\text{Pentano}} (CO)_5W{\equiv}CR + Cl_2BOR + CO$$

En los procesos de metatesis de alquenos, désempeña un papel decisivo la catálisis por formación de carbenocomplejos de wolframio. La primera referencia sobre un catalizador homogéneo para estos procesos es la de combinaciones de WCl_6, C_2H_5OH y $C_2H_5ALCL_2$.

7. Enlaces metal-metal.

Como se ha puesto de manifiesto en el desarrollo del tema son numerosos los compuestos en los que el wolframio presenta enlaces de tipo metal-metal, llegando en algunos casos a un orden de enlace igual a cuatro.

La aparición del enlace metal-metal está favorecida por dos factores:

1) Ligandos de tipo π unidos a átomos metálicos en estado de oxidación bajo, provocan una deslocalización de los electrones del metal aumentando la electronegatividad de éste y debilitando la repulsión entre los electrones no enlazantes.

2) Metales con energía de atomización alta presentan acusada tendencia a la formación de clusters. El wolframio es el elemento de energía de atomización más alta (844 kJ mol^{-1}).

En el wolframio se dan ejemplos de los dos casos. En la Tabla VII se recogen algunos compuestos con enlace metal-metal. Muchos de los compuestos del metal en bajo estado de oxidación están estabilizados por enlaces metal-metal. Estos no son muy fuertes a no ser que estén reforzados por ligandos puente. Es significativa la comparación de la distancia entre los átomos metálicos con el valor de ésta en el metal (2,74 A).

TABLA VII

ALGUNOS COMPUESTOS DE WOLFRAMIO CON ENLACE W-W

COMPUESTO	d_{W-W} *(A)*	
$[W(\pi\text{–}Cp)(CO)_3]_2$	3,28	sin ligando puente
$[W_2(CO)_{10}]^{2-}$		
$[(CO)_5W(\mu\text{–}PMe_2)_2W(CO)_5]$		
$[W_2Cl_8(\mu\text{-}Se)(\mu\text{-}Se_2)]^{2-}$	2,862	enlace simple
$W_2(\mu\text{–}S)(S_2CNEt_2)_2(OMe)_4$	2,791	
$K_3H[W_2(\mu\text{–}O)_2O_2F_6]$	2,62	
$Ba[W_2(\mu\text{–}O)_2O_2(EDTA)]$	2,542	
$W_2(\mu\text{–}S)_2(S_2CNEt_2)_2(\mu\text{–}S_2CNEt_2)$	2,530	enlace doble
$W_4(i\text{–}PrO)_{14}(\mu\text{–}H)_2$	3,407	(1) no hay enlace
	2,446	(2) enlace doble
WO_2	2,49	enlace doble
$[W_2Cl_9]^{3-}$	2,41	enlace triple
$W_2(NMe_2)_6$	2,294	enlace triple
$W_2Cl_2(NEt_2)_4$	2,301	enlace triple
$W_2(O_2CNMe_2)_6$	2,279	enlace triple
$[W_2(CH_3)_8]^{4-}$	2,264	enlace cuádruple
$W_2(6\text{–}Me\text{–}2\text{–}oxipiridina)_4$	2,161	enlace cuádruple
$[W_3O_4F_9]^{5-}$	2,515	cluster triangular $W_3(\mu\text{–}X)(\mu\text{–}Y)_3$
$[W_3O_2(O_2CEt)_6(H_2O)_3]^{2+}$	2,75	cluster triangular $W_3(\mu_3\text{–}O)$
WCl_2		cluster octaédrico $[W_6X_8]^{4+}$
WCl_3	2,92	cluster octaédrico $[W_9X_{12}]^{6+}$

BIBLIOGRAFIA

BAILAR, J. C.; EMELEUS, H. J.; NYHOLM, R.; TROTMAN-DICKENSON, A. F. (eds) *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Pergamon Press. 1973.

Vol. 3: *Chromiun, molybdenum and tungsten*. ROLLINSON, C. L. Pág. 623.

Vol. 4: *Tungsten bronzes, vanadium bronzes and related compounds*. HAGENMULLER, P. Pág. 541.

Isopolyanions and heteropolyanions. KEPERT, D. L. Pág. 607.

Compouns of the Transition elements involving metal - metal bonds. KEPERT, D. L.; URIEZE, K., Pág. 197.

BALL, M. C.; NORBURY, A. H., *Physical Data for Inorganic chemists*. Longman. 1974.

BEVAN, D. J. M.; HAGENMULLER, P., *Nonstoichiometric Compounds: Tungsten bronzes, Vanadium bronzes and related compounds*. Pergamon Press. 1975.

CHRETIEN, A.; FREUNDLICH, W., *Tungsten*, en *Nouveau Traité de Chimie Minérale*. PASCAL, P. Masson et Cie. Tomo XIV. Pág. 747. 1959.

COTTON, S. A.; HART, E. A., *The Heavy Transition Elements*. Halsted Press. 1975. Pág. 27.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G., *Advanced Inorganic Chemistry*. Wiley (4° ed) 1980. Pág. 844.

D'ANS-LAX, *Taschenbuch fur Chemiker und Physiker*. Band III: *Eigenschaften von Atomen und Molekeln*. Springer. 1970.

DELLIEU, I.; HALL, F. M.; HEPLER, L. G., *Chromiun, Molybdenum and Tungsten: Thermodynamic Properties, Chemical Equilibria and Santard Potentials*, en Chemical Review, *76*, 283 (1976).

DORI, Z., *The Coordination Chemistry of Tungsten*, en *Progress of Inorganic Chemistry*. LIPPARD, S. J. (ed). Interscience. Vol 28 (1981). pág. 239.

EVANS, H. T. Jr., *Heteropoly and Isopoly Complexes of the Transition Elements of Group 5 and 6*, en *Perspectives in Structural Chemistry* DUNITZ, J. D.; IBERS, J.A. (eds) Wiley. Vol IV (1971).

GMELLIN, *Handbuch der anorganischen Chemie.* N° 54: *Wolfram.* Verlag Chemie, 1933. *Suppl. B1*, Springer 1978.

HESLOP, R. B.; JONES, K., *Inorganic Chemistry.* Elsevier. 1976. Pág. 648.

HOFMANN, U.; RÜDORFF, W., *Anorganische Chemie.* (21 ed) Vieweg. 1973. Pág. 639.

KEPERT, D. L., *The Early Transition Metals.* Academic Press. 1972. Cap. 4.

KEPERT, D. L., *Isopolytungstates* en *Progress in Inorganic Chemistry*, COTTON, F. A. (ed). Interscience. Vol. 4 (1962). Pág. 199.

LI, K.; WANG, G. Y., *Tungsten.* Van Nostrand - Reinhold (3° ed) 1956.

MELLOR, J. W., *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry.* Longmans. Vol XI (1931) Pág. 637.

MORRAL, F. R.; JIMENO, E.; MOLERA, P., *Metalurgia General.* Reverté. Tomo I. 1982. Pág. 442.

MOTTANA, A.; CRESPI, R.; LIBORIO, G., *Guía de Minerales y Rocas.* Grijalbo. 1980.

PARISH, R. V., *The Inorganic Chemistry of Tugsten en Advances en Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, EMELEUS, H.J.; SHARPE, A. G. (eds). Academic Press, Vol. 9 (1966) Pág. 315.

QUARREL, A. G., *Niobium, Tantalum, Molybdenum and Tungsten.* American Elsevier. 1961.

RIECK, G. D., *Tungsten and its Compounds.* Pergamon Press. 1967.

SEVRYUKOV, N., *Nonferrous Metallurgy.* Mir. 1975 Pág. 415.

TSIGDINOS, G. A., *Heteropoly Compounds of Molybdenum and Tungsten.* Topics in Current Chemistry, *76*, 1 (1978).

TSIGDINOS, G.A., *Inorganic Sulfur Compounds of Molybdenum and Tungsten.* Topics in Current Chemistry, *76*, 65 (1978).

TYTKO, K. H.; GLEMSER, O., *Isopolymolybdates and Isopolytungstates* en *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, EMELEUS, H.J.; SHARPE, A. G. (eds), Academic Press. Vol 19 (1976) Pág 239.

ULLMANN, F., *Enciclopedia de Química Industrial.* Gustavo Gili. 1932. Sec. IV. Tomo III, pág. 490.

WEAKLEY, T. J. R., *Some Aspects of the Heteropolymolibdates and Heteropolytungstates*, en Structure and Bonding, *18*, 131 (1974).

WEAST, R. C. (ed), *Handbook of Chemistry and Physics* (ed 57), CRC Press (1976-77).

WELLS, A. F., *Química Inorgánica Estructural.* Reverté (4 ed). 1978.

WIBERG, E.; HOLLEMAN, A. F., *Lehrbuch der anorganischen Chemie.* Vieweg (21 ed) pág. 885.

ACTUALIDAD DE LA INVESTIGACION SOBRE EL WOLFRAMIO EN EL SEGUNDO CENTENARIO DE SU DESCUBRIMIENTO: MAPAS DE CONSOLIDACION DEL POLVO DE WOLFRAMIO

Manuel Fuentes Pérez.

Doctor en Ciencias Físicas por la Universidad Complutense. Madrid.
Phyl. Doctor. University of Sheffield. England.
Subdirector de Investigación, Escuela Superior de Ingenieros Industriales. San Sebastián.
Director de Investigación. Centro de Estudios e Investigaciones técnicas de Guipúzcoa. (CEIT). M. Inst. P. C. Eng. FMI.

ACTUALIDAD DE LA INVESTIGACION SOBRE EL WOLFRAMIO EN EL SEGUNDO CENTENARIO DE SU DESCUBRIMIENTO: MAPAS DE CONSOLIDACION DEL POLVO DE WOLFRAMIO

MANUEL FUENTES PEREZ*

RESUMEN

En la presente nota, tras reseñar y comentar brevemente las técnicas propuestas por JUST y HANNEMAN, KUZEL, AGTE y VACKET y COOLIDGE, que fueron utilizadas a principios de siglo para la consolidación del Wolframio metálico –y en especial para la obtención de filamentos de dicho metal– se describen y estudian detalladamente los mecanismos físicos correspondientes a los procesos modernos de consolidación de polvos de Wolframio por **sinterizado en fase sólida y por sinterizado** en fase líquida, razonando e ilustrando convenientemente los diversos mecanismos y las distintas fases de cada uno de tales procesos. Se adjunta además una reseña bibliográfica sobre temas citados.

*Escuela Superior de Ingenieros Industriales de San Sebastiáan.
Centro de Estudios e Investigaciones Técnicas de Guipúzcoa.

LABURPENA

Gure mendearen asieran, wolframio metala sendotu edo tinkotzeko –eta bereziki metal ontazko ariak ardiesteko–JUST eta HANNEMAN, KUZEL, AGTE, VACKET eta COOLIDGE'k eskeñitako arteziak laburki adierazi eta irazkin ondoren, oarpen ontan wolframiozko autsal eskon aldian edo, ixurki aldian sinteritzabidez tinkotzeko, agungo aurrerabideei dagozkien fisika mekanikeriak zeazki elestu eta ikasten dira, mekanikeri eta aipatutako aurrerabide bakoitzen alde ezberdiñak egoki arrazoitu eta irazgituaz. Bestalde, aipatutako gaie buruzko idaztelesti argitasuna erasten da.

RESUMÉ

Dans cette note, après avoir souligné et commenté brièvement les techniques proposées par JUST et HANNEMAN, KUZEL, AGTE et VACKET et COOLIDGE, utilisées au début du siècle pour la consolidation du Wolframio métallique –et en particulier, pour en obtenir des filaments– sont décrits et étudiés dans tous leurs détails, les mécanismes physiques correspondants aux processus modernes de consolidation de poudres de Wolframio par synthérisation dans la phase solide et par synthérisation dans la phase liquide, justifiant et illustrant convenablement les différents mécanismes et les différentes phases de chaque processus. Ci-jointe également, une bibliographie sur les thèmes cités.

SAMMANFATTNING

Efter en kortfattad presentation av de tekniker som kemisterna JUST och HANNEMANN, KUZEL, AGTE och VACKET samt COOLIDGE använde i början av 1900-talet för att befästa förekomsten av Volfram och för att framställa glödtråd av detta material, beskrivs detaljerat de moderna fysiska processer för framställning av Volfram i pulverform genom sinteriserings processer i fast och flytande fas; Dessa processer belyses fas för fas och en utförlig biografi över nämnda processer bifogas.

El método convencional de consolidación de los metales consiste en su fusión y moldeo. Como es bien sabido el wolframio o tungsteno es el metal de punto de fusión más elevado, cuyo valor asicende a 3.410°C, temperatura que es aproximadamente el doble de la que se requiere para fundir el acero. Consiguientemente en los primeros años de la industria del wolframio, en los que las limitaciones técnicas impedían alcanzar temperaturas tan elevadas, se desestimó su fusión.

Así como para la obtención del hierro se recurrió en su día –cuando no se disponía de un desarrollo tecnológico que permitiera alcanzar su temperatura de fusión– a mezclar óxidos de hierro con carbón vegetal y a producir la combustión de éste, de tal forma que al tiempo que se reducían los óxidos se ablandaba el mineral formando una pasta susceptible de conformarse mediante martillado, de forma parecida Just y Hannaman[1] desarrollaron en 1904 un proceso mediante el cual los compuestos del metal wolframita y scheelita, parcialmente reducidos, se aglutinaban con un «pegamento» inorgánico formando una pasta –especialmente apta para su manipulación– que extruída y parcialmente reducida en atmósfera de hidrógeno proporcionó filamentos de wolframio.

Un segundo método de consolidar el wolframio, propuesto tan sólo dos años más tarde que el anterior[2], consistió en formar una pasta de óxidos de wolframio –parcialmente reducidos– utilizando una solución coloidal de dichos óxidos que tras ser extruída y reducida permitió obtener filamentos del metal.

En 1954 Agte Y Vacket[3] intentaron una variante de los métodos anteriores según la cual la amalgama de polvos de wolframio,

1. Just, A., and Hannaman, F. (1904), British patent, 23, 899.

2. Kuzel H. (1906), British patent, 7, 655.

3. Agte, C., and Vacek, J., (1954), Wolfram a Molybden, State Publishing House of Technical Literature, Prague; NASA Tech. Transl. F - 135 (1963).

formada al mezclar dicho polvo con cadmio o cadmio-bismuto, se extruyó y calentó (para que se sublimasen los metales de bajo punto de fusión) obteniéndose de nuevo filamentos del metal.

Casi coincidiendo con la aparición del primer método, Coolidge[4] sentó en 1910 las bases de la Metalurgia Moderna de Polvos de wolframio. En este proceso el ácido de wolframio se reduce en atmósfera de hidrógeno a 800-950°C, compactándose a presión el polvo sin aglutinante y calentándose finalmente las preformas resultantes a temperaturas superiores a ~ 1000°C (tratamiento de presinterizado o sinterizado, según el valor de la temperatura).

Todos estos métodos soslayaron la fusión de wolframio. Sólo en las dos últimas décadas se han desarrollado procesos como los de fusión bajo vacío con arco eléctrico y mediante bombardeo electrónico[5], en los que se funde y moldea el metal. Estas técnicas de consolidación son, por su naturaleza específica, mucho más costosas que las de consolidación del polvo. Por otra parte las microestructuras resultantes de la fusión y subsiguiente solidificación del metal, fuertemente anisótropas y muy frágiles, encarecen también el proceso de fabricación de los componentes finales ya que a causa de su gran fragilidad es preciso recurrir a una operación mecánica inicial o reducción primaria (extrusión o forja), en la que se rompen los constituyentes de solidificación, previa a la operación de conformado propiamente dicha (laminación o trefilado). En lo que sigue se centrará la atención en los mecanismos físicos que subyacen en los procesos de consolidación del polvo de wolframio: *Sinterizado en Fase Sólida y Sinterizado en Fase Líquida.*

4. Coolidge, W.D., (1910), J. Amer. Inst. Elec. Eng., *29*, 953.

5. Stephen, W. H. Yich and Chun T. Wang, (1979), TUNGSTEN, Sources, Metallurgy, Properties and Applications, Plenun Press, New York and London, pp. 174 and 187.

1. SINTERIZADO EN FASE SOLIDA

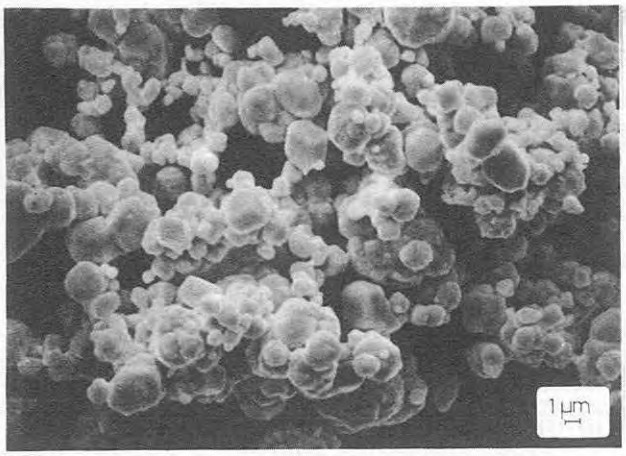
La manipulación del polvo de wolframio, cuyo tamaño no excede de unas pocas micras (~2 a 4 μm), requiere de un proceso de compactación, bajo presión, precio al tratamiento de sinterizado propiamente dicho.

1.1. Adhesión de las partículas

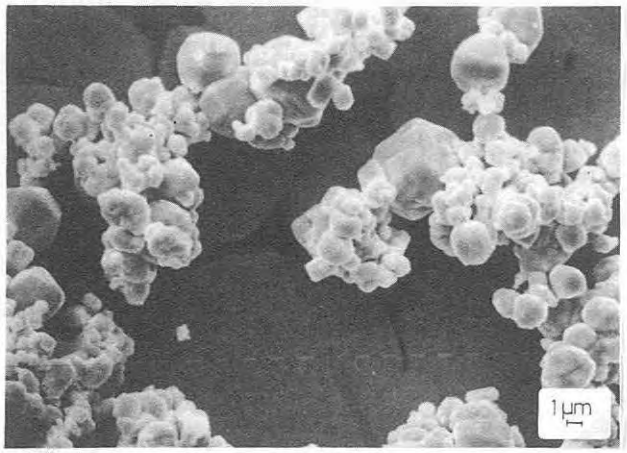
Cuando un conjunto de partículas de wolframio, de forma aproximadamente esférica (Fig. 1), se compacta –esto es, se ponen en contacto íntimo– entran en juego las fuerzas de adhesión que tienden a comprimir unas partículas contra otras. Como consecuencia de esta interacción los casquetes esféricos de cada dos partículas contiguas se deforman elásticamente, dando lugar a un *cuello* de unión entre ambas (Fig. 2). En el proceso de formación del *cuello* se eliminan las superficies de ambos casquetes, formándose una junta de grano como frontera de separación entre una y otra partícula (Fig. 3). La *fuerza impulsora* de este proceso de unión de dos partículas contiguas es la liberación de energía que tiene lugar cuando se realiza la sustitución de las dos superficies (de energía por unidad de superficie $2\gamma_s$) por la junta de grano (de energía por unidad de superficie γ_B).

Cuando las partículas de polvo no están recubiertas de suciedad, de óxido o de películas orgánicas, la *fuerza impulsora* viene dada por la expresión

$$\gamma_{ef.} = 2\gamma_s - \gamma_B \qquad \text{Ec. (1)}$$



a)



b)

Fig. 1.- Micrografía electrónica de barrido de polvo de Wolframio, esparcido sobre una superficie de «Metal Pesado».

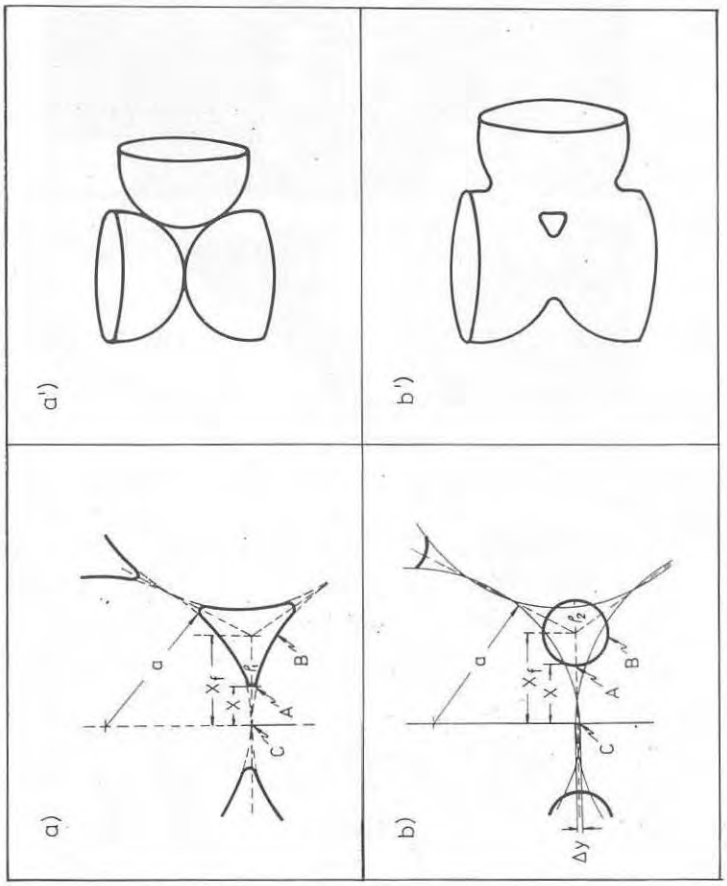


Fig. 2.- Formación de *cuellos* de unión entre partículas, aproximadamente esféricas, de polvo de Wolframio:

a) a') - Primer contacto entre partículas.

b) b') - Configuración en una etapa avanzada del sinterizado. El flujo del material desde las posiciones B y C a las posiciones A ha cerrado casi por completo los poros.

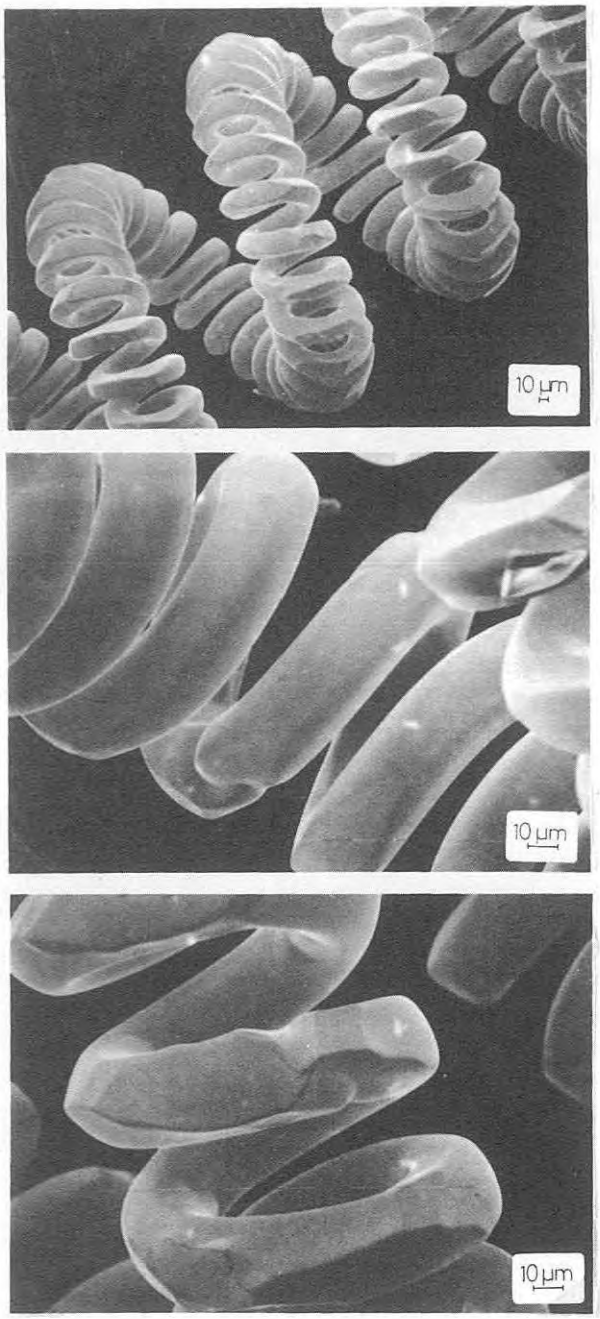


Fig. 3.- Filamento de Wolframio de una lámpara incandescente de 60 w al término de su vida (1000 h). El filamento, en forma de doble espiral, está formado por largos tramos monocristalinos enlazados por juntas de grano no transversales. El filamento trabaja a temperaturas de hasta 2760°C y en vacío; la pérdida de material por evaporación da lugar a la formación de facetas cristalográficas (para minimizar la energía potencial) y al ataque térmico de las juntas de grano.

Esta *fuerza impulsora* proporciona un límite superior del radio de curvatura x del cuello [6,7,8], que adopta la forma

$$x \simeq \left(\frac{\gamma_{ef.}}{aG} \right)^{1/3} a \qquad \text{Ec. (2)}$$

donde a y G representan, respectivamente, el radio y el módulo de cizalladura de la partícula. En situaciones reales –esto es, cuando las partículas no reúnen tales condiciones ideales de limpieza– la *fuerza impulsora* adopta un nuevo valor que puede estimarse[6,7,8] en

$$\gamma^*_{ef.} \simeq \gamma_s/10 \qquad \text{Ec. (3)}$$

Sustituyendo $\gamma_{ef.}$ en la Ec. (2) se obtiene el límite inferior del radio de curvatura x siguiente

$$x \simeq \left(\frac{\gamma_s a^2}{10G} \right)^{1/3} \qquad \text{Ec. (4)}$$

Si se admite que la velocidad de acercamiento que experimentan los centros de dos partículas contiguas en el proceso de formación del referido *cuello* –designada por dy/dt según el esquema de la Fig. 2. b– se aproxima a la velocidad del sonido, y que el movimiento de acercamiento llega a su término cuando el radio x del *cuello* alcanza el valor que define la Ec.(4), la velocidad de crecimiento de este vendrá dada por las ecuaciones

6. Easterling, K. E. and Tholen, A. R., (1970), Met. Sci. J., *4*, 130.
7. Easterling, K. E. and Tholen, A. R., (1971), Physics of Sintering (special issue), 77.
8. Easterling, K. E. and Tholen, A. R., (1972), Acta Met., *20*, 1001.

$$\dot{x} = \frac{ca^2}{x} \quad para \quad x < \left(\frac{\gamma_s a^2}{10G} \right)^{1/3}$$

$$\dot{x} = 0 \quad para \quad x \geqq \left(\frac{\gamma_s a^2}{10G} \right)^{1/3} \qquad \text{Ec. (5)}$$

siendo $c = 10^3$ m/s la velocidad del sonido.

1.2. Sinterizado

Si una vez establecido el radio de curvatura crítico anterior,

$$x = (\gamma_s a^2 / 10G)^{1/3}$$

se mantiene el agregado de partículas a una temperatura T superior a 0,25 T_m (donde T_m representa el punto de fusión del wolframio) los *cuellos* de unión entre partículas contiguas continúan creciendo. El aporte de material al *cuello* se verifica mediante el flujo atómico que discurre entre aquellas posiciones de potencial químico elevado (*fuentes*) y las de potencial químico mínimo (*sumideros*). El volumen de materia por unidad de tiempo que es preciso aportar al *cuello* viene dado por la expresión

$$V = 2\pi x \, \rho_1 \, \dot{x} \qquad \text{Ec. (6)}$$

donde ρ_1 representa el segundo radio de curvatura del *cuello* (Fig. 2.a). El flujo de materia V se realiza –cuando el agregado no está sometido a presiones exteriores y el único gas que encierran sus poros es el vapor del metal– mediante el concurso de seis mecanismos bien definidos (Fig. 4), activos simultáneamente todos ellos en los primeros estadios del sinterizado y tan sólo algunos en los estadios finales. Atendiendo a la ubicación de la *fuente* de materia y a la naturaleza del camino por el que su flujo discurre se caracterizan los seis mecanismos tal como en la tabla adjunta se indica.

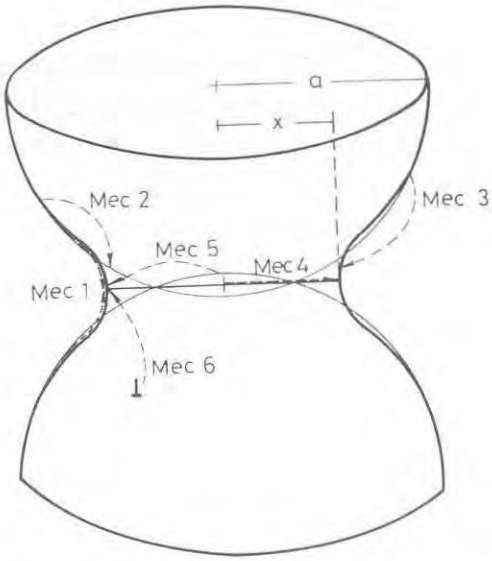


Fig. 4.- Representación esquemática de los caminos de emigración del material para los seis mecanismos de la Tabla 1.

TABLA 1

MECANISMO	*CAMINO*	*UBICACION DE LA FUENTE*	*SUMIDERO*
1	Difusión según la superficie de las partículas	Superficie de las partículas	Cuello
2	Difusión a través del volumen	Superficie de las partículas	
3	Difusión a través del vapor de Wolframio	Superficie de las partículas	
4	Difusión según las juntas de grano	Juntas de grano	
5	Difusión a través del volumen	Juntas de grano	
6	Difusión a través del volumen	Dislocaciones situadas en el cuello	

En los tres primeros mecanismos la materia fluye desde la superficie de las partículas en tanto que en los tres mecanismos restantes el flujo se realiza desde el *cuello*.

El carácter de la *fuerza impulsora* de la emigración de materia de todos los mecanismos anteriores –esto es, la diferencia entre los

potenciales químicos de los átomos en las posiciones de la *fuente* y el *sumidero*– es común y se expresa a través de la diferencia de curvaturas entre los elementos de superficie en que se ubican la *fuente* y el *sumidero*[9,10]. Para los *mecanismos 1, 2 y 3 (Tabla 1)* la diferencia de curvaturas viene dada, evidentemente, por la expresión

$$K_1 = \frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{x} + \frac{2}{a} \qquad \text{Ec. (7)}$$

si bien esta ecuación debe multiplicarse (*) por el factor $(1 - x/a)$

$$K^*_1 = \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{x} + \frac{2}{a}\right)\left(1 - \frac{x}{a}\right) \qquad \text{Ec. (7 bis)}$$

que hace tender K^*_1 a cero cuando $x \rightarrow a$. La expresión correspondiente para *los mecanismos 4, 5 y 6* toma la forma

$$K_2 = \frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{x} \qquad \text{Ec. (8)}$$

en las primeras etapas del crecimiento del *cuello* y

$$K_3 = \frac{2}{\rho_2} \qquad \text{Ec. (9)}$$

(*) La expresión así obtenida es válida tan sólo para una hilera de esferas. Cuando se trate de un conglomerado tridimensional K_1 deberá multiplicarse por el factor

$$\left[1 - \frac{x}{x_f - \left(\frac{F}{3}\right)^{1/3} . a}\right]$$

donde F representa la fracción volumétrica de poros.

9. Ashby, M. F. (1974), Acta Met., *22*, 275.

10. Swinkels, F.B. and Ashby, M.F., (1981), Acta Met., *29*, 259.

a partir del momento en que los poros (Fig. 2. b) adquieren la configuración esférica. La variación de las *fuerzas impulsoras* de los diferentes mecanismos $-K_1$, K_2 *o* K_3- con la razón x/a se indica en la Fig. 5.

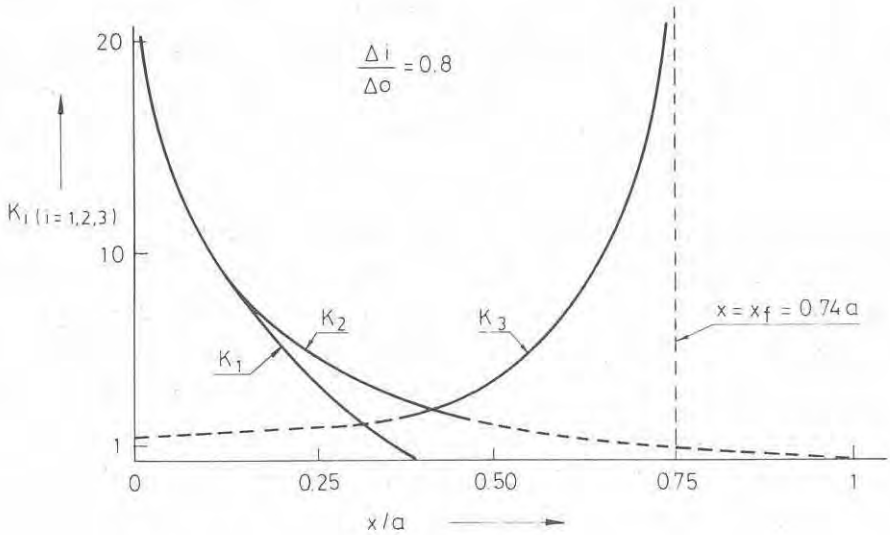


Fig. 5.- Variación de la *fuerza impulsora* de los mecanismos de la Tabla 1 con la razón x/a, en un agregado de partículas esféricas de *densidad verde* (Δ_i) 80 % de la teórica (Δ_c).

La velocidad de flujo atómico asociada a cada uno de estos mecanismos x_i *(i = 1, 2, ..., 6)* resulta tanto más elevada cuanto mayor es la *fuerza impulsora* K_i, siendo las expresiones de $\dot{x}_i$

$$\dot{x}_i = f_i(K_i, a, p_{gi}, m_{fi}) \qquad \text{Ec. (10)}$$

funciones de K_i, del tamaño del polvo a y de un conjunto de parámetros geométricos, p_{g_i} y magnitudes físicas m_{f_i} (v. gr.: los radios de curvatura del *cuello*, el espesor de la junta de grano, la fracción volumétrica de poros, la energía de superficie, los coeficientes de difusión, etc...) cuya forma analítica final –así como su deducción[9-14] se omite en el presente artículo.

El valor de $\dot{x}$ que figura en la Ec. (6) representa, evidentemente, la suma de las contribuciones $\dot{x}_i$ de todos los mecanismos activos, simultáneamente, en cada etapa del sinterizado. Así, en la que se extiende hasta el momento en que los poros (Fig. 2. b) adoptan la configuración esférica, contribuyen los seis mecanismos caracterizados en la *Tabla 1*. Sin embargo, ena vez que se establece la configuración esférica los únicos mecanismos activos son los que transportan materia desde las *fuentes* ubicadas en junta de separación de las partículas y en las dislocaciones del *cuello (mecanismos 4, 5 y 6)*.

Los comentarios anteriores –centrados alrededor de los esquemas que se ilustran en la Fig. 2– indican que al tratar térmicamente un agregado de polvos se puede obtener, dependiendo del *itinerario* del tratamiento, un sólido denso o un sólido poroso. Como se acaba de razonar la inhibición de los *mecanismos 4, 5* –y en menor proporción el *6*– suprimirían el flujo de materia desde el *cuello* a la superficie de los poros, con lo que cesaría la aproximación de las partículas entre sí; es decir aquellos tratamientos que tiendan a inhibir la actividad de estos mecanismos conducirán a sólidos porosos. Por el contrario una actividad sostenida de estos mecanismos cerraría en último término completamente los poros al tender el radio de curvatura x a su valor final x_f, Fig. 2, con lo que se obtendría un sólido denso.

Ambos productos –densos y porosos– son (o pueden ser) de interés en aplicaciones específicas. Los primeros cuando se trate de componentes destinados a realizar una función en que prime su densidad (v. gr.: contrapesos de rotores giroscópicos) en sí o combinada a su carácter refractario. Los segundos en aquellas situaciones en que se quiera combinar carácter refractario, densidad elevada y comportamiento autolubricante.

---

11. Kuczyinski, G.C., (1949), Trans. AIME, *185*, 169.
12. Wilson, T. L. and Shewmon, P. G. (1866), Trans. AIME, *236*, 48.
13. Kingery, W. D. and Berg, M., (1955), J. Appl. Phys. *26*, 1205.
14. Johnson, D. L., (1969), J. Appl. Phys., *40*, 192.

Resulta evidente por tanto el interés que reviste la formulación de *Criterios de Sinterizado* que permitan establecer, *a priori*, la temperatura y duración del (de los) tratamientos(s) térmico(s) a seguir para obtener sólidos densos o porosos, con un tamaño de poros prefijado. La formulación gráfica de tales criterios se sintetiza en los denominados *Mapas de Sinterizado*, en cuya elaboración se trabaja activamente (i. e. Ashby y colaboradores[9,10]). El primer requisito para elaborar los *Mapas de Sinterizado del wolframio* consiste en disponer de ecuaciones –tan precisas como sea posible– que relacionen, para cada uno de los *mecanismos* reseñados en la *Tabla 1*, su contribución a la velocidad de crecimiento del radio de curvatura x del *cuello* con la *fuerza impulsora* y demás magnitudes geométricas y físicas antes mencionadas (Ec. (10)). Es evidente que dependiendo del modelo matemático adoptado para describir cada uno de los mecanismos se obtendrán ecuaciones tanto más precisas cuanto más sea el número de efectos que incluyan por lo que al elegir una ecuación para describir un mecanismo dado se tratará de encontrar un compromiso entre precisión, fiabilidad y economía de esfuerzo.

El segundo paso en la construcción de los *mapas* consiste en igualar dos a dos, de todas las formas posibles, las ecuaciones representativas de los mecanismos, con lo que se obtienen otras tantas relaciones entre el radio de curvatura x del *cuello* y la temperatura T o el logaritmo del radio normalizado x/a y la temperatura homóloga T/T_m. Estas relaciones, evidentemente, representan los lugares geométricos de puntos para los que las velocidades de dos mecanismos (v. gr., i y j, $\dot{x}_i = \dot{x}_j$) se igualan, pudiendo incidir las curvas representativas de tres de estas relaciones en un mismo punto (*punto triple*). Conocidas estas relaciones se pueden delimitar los dominios del diagrama ($\log(x:a) - T/T_m$) o (x - T) sobre los que un mecanismo dado, de entre los seis reseñados en la *Tabla 1*, tiene *carácter dominante*; esto es, la región en la que la velocidad de crecimiento del radio de curvatura x del *cuello*, prevista, a través de dicho mecanismo, es mayor que para todos los demás.

Las Figs. 6.a y 6.b representan el *Mapa de Sinterizado del wolframio* obtenido al aplicar el método anterior. Los *mapas a) y b)* se diferencian únicamente en los contornos superpuestos en uno y

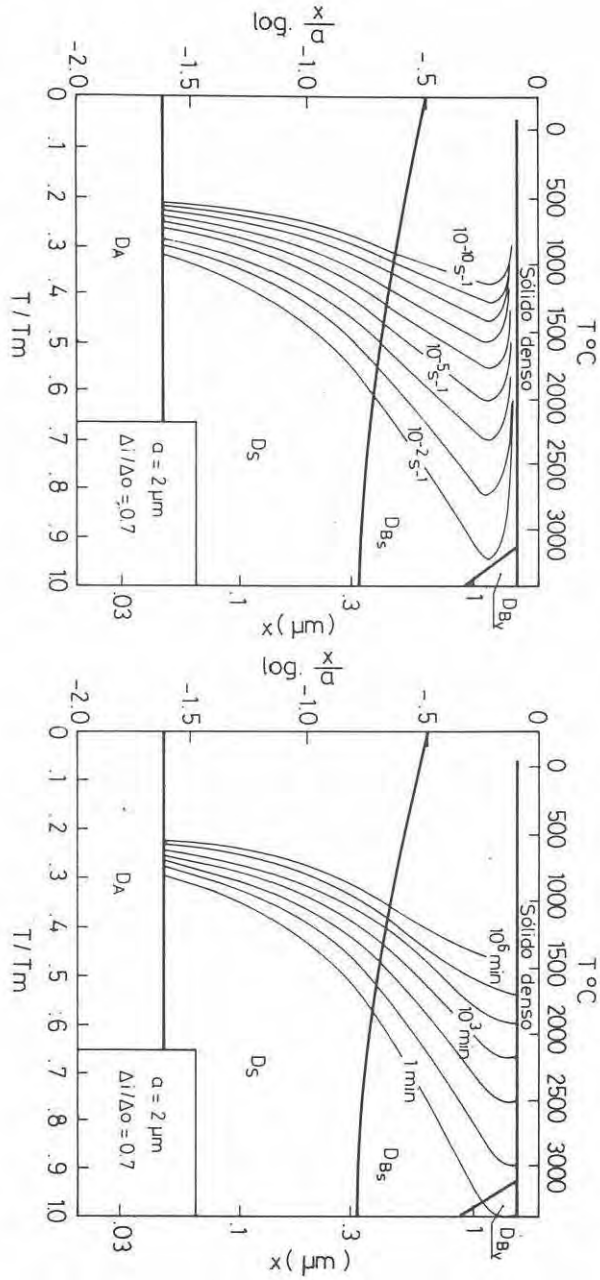


Fig. 6.- *Mapas de Sinterizado del Wolframio.* Los esquemas *a)* y *b)* se diferencian tan sólo en los contornos; los del primero representan curvas de velocidad de crecimiento del *cuello* constante y los del segundo de tiempo de tratamiento constante.

otro. En el primero, los contornos representan líneas (lugares geométricos de puntos) de velocidad de crecimiento constante (x/a = Cte) en tanto que los contornos del segundo representan puntos de tiempo de sinterizado constante ($t = C^{te}$*f4). Para calcular estos contornos* ($t = C^{te}$) basta con integrar respecto al tiempo la suma de las velocidades de crecimiento del *cuello* (Ec. (10)). En la obtención de unos y otros contornos se puede incluir, en una primera aproximación, la contribución, en cada dominio, del mecanismo dominante, y si se persigue una mayor precisión –como es el caso en los *mapas* de la Fig. 6– la suma de las contribuciones individuales de todos los mecanismos activos en cada dominio.

El examen de estos diagramas indica la existencia de tres dominios – para el tamaño de partículas de polvo considerado ($a = 2$ μm) –al margen del dominio correspondiente a los fenómenos de adhesión (*dominio* D_A). Los otros tres dominios –designados por D_S, D_{B_S}, D_{B_V}– corresponden, respectivamente, a las regiones en que tienen carácter dominante los mecanismos que transportan materia desde las superficies de las partículas (*mecanismos 1, 2 y 3*), desde la junta de grano del *cuello* vía la junta (*mecanismo 4*) y a través del volumen (*mecanismo 5*). Es evidente que si se persigue la obtención de un sólido denso, el tratamiento a realizar debe efectuarse fuera del dominio D_S en tanto que si lo que se pretende es obtener un sólido con un grado apreciable de porosidad el tratamiento debe realizarse bien dentro de este dominio o en las zonas contiguas del D_{B_S}. Resulta evidente también, Fig. 6. b, que los parámetros tiempo y temperatura se complementan, pudiéndose alcanzar un tamaño de poros prefijado con diferentes pares de valores *tiempo - temperatura.* La duración del tratamiento para obtener un cuerpo denso no puede reducirse tanto como se quiera sin embargo, pues al elevar excesivamente la temperatura de sinterizado se favorecen los fenómenos de crecimiento de grano y recristalización con lo que la junta de grano, localizada en el *cuello*, tiende a *emigrar* desde esta posición, inhibiéndose así la actividad de los *mecanismos 4 y 5* responsables de la densificación total.

Como ya se ha indicado, el tamaño de las partículas a afecta a la posición de las fronteras de los dominios, debido a que en las

funciones $\dot{x}_i$ (Ec.(10)) figura este parámetro. Por esta misma razón los contornos de velocidad ($\dot{x}/a = C^{te}$) y tiempo ($t = C^{te}$) se desplazan también al variar el tamaño de partícula, pudiendo concluirse, en un examen más detenido de la influencia del tamaño de partícula en las Ecs. (10), que el aumento de tamaño retarda el *proceso de sinterizado* [9].

2. SINTERIZADO EN FASE LIQUIDA

Otro método de consolidación de polvo de wolframio, que por su relevancia tecnológica e interés científico se investiga activamente [15-20], consiste en compactar partículas de wolframio con polvos, en proporciones mucho menores, de otros dos metales –v.gr.: níquel y hierro o níquel y cobre– y calentar el agregado así obtenido a temperaturas próxima a ~1.500°C (Fig. 7.a). A estas temperaturas se forma una fase líquida (o solución líquida de níquel - cobre - wolframio, níquel - hierro - wolframio) obteniéndose por tanto un sistema heterogéneo líquido - sólido (Fig. 7.b). Aunque la fase líquida representa tan sólo una fracción volumétrica del total (~5%), que embebe las partículas de wolframio (de punto de fusión mucho más elevado), juega sin embargo un papel primordial en el proceso de consolidación del polvo de wolframio.

La fase líquida, al penetrar por los intersticios y conductos angostos que dejan las partículas de wolframio, origina tensiones capilares que empujan unas partículas contra otras acercándolas entre sí, Fig. 7. b, al tiempo que rechazan el volumen de fase líquida que

15. Price, G. H. S., Smithells and Williams, S. V., (1938), J. of the Inst. of Metals, *62*, 239.
16. Cannon, H. S. and Lenel, F. V., (1953); Proc. 1st Plansee Seminar, ed. by F. Benesovsky, Reutte, Australia, 106.
17. Huppmann, W. J., (1975), Sintering in the presence of a liquid phase in «Sintering and Catalysis», ed. by G. C. Kuczynski, N. Y., 359.
18. Huppmann, W. J. and Riegger, H., (1975), Acta Met., *23*, 965.
19. Yoon, D. N. and Huppmann, W. J., (1979), Acta Met., *27*, 693.
20. Zubillaga, J. C., Urcola, J.J., (1982), Publicación interna, MP 5 (CIT), San Sebastián (Guipúzcoa).

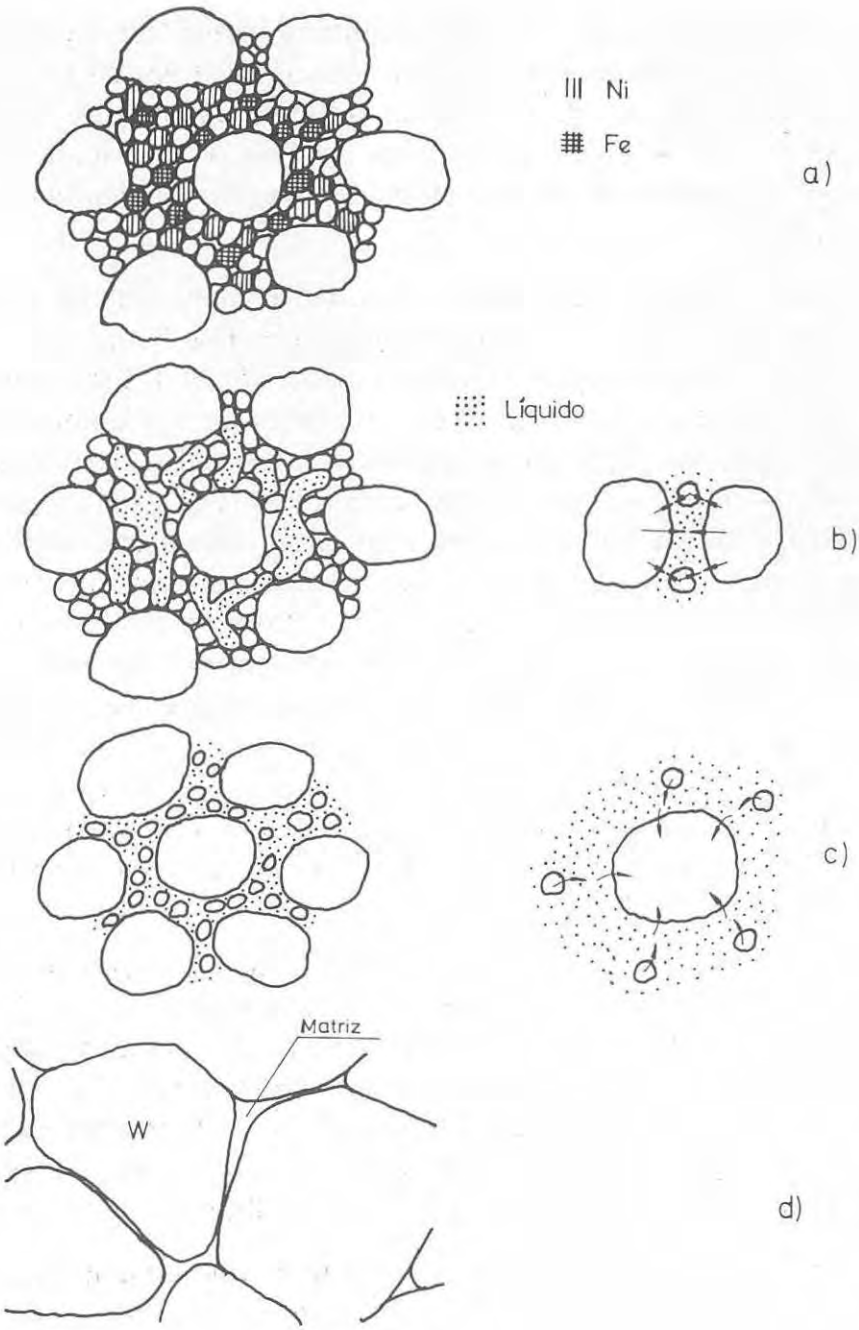


Fig. 7.- Representación esquemática de los mecanismos que actúan en el sinterizado en fase líquida:

a) Mezcla de polvos.
b) Acercamiento de las partículas de Wolframio bajo la acción de las tensiones capilares.
c) Solución y reprecipitación del Wolframio.
d) Morfología final.

las separa (*Mecanismo 1**).Casi simultáneamente, las partículas de wolframio resbalan unas sobre otras –gracias a la acción lubrificante que la fase líquida ofrece– y giran sobre sí tratando de cerrar los huecos que las separan (*Mecanismo 2**). Estos dos mecanismos se agrupan, generalmente en una etapa común (*flujo de líquido o etapa de reajuste*).

La fase líquida juega también un papel importante en la segunda etapa del proceso global de sinterizado en fase líquida (*Etapa 2*: Etapa de solución - reprecipitación o acomodación*). Esta fase líquida –matriz– ofrece un vehículo de emigración de los átomos de wolframio desde las partículas pequeñas, que se redisuelven (*Mecanismo 3**), hacia las grandes donde reprecipitan (Fig. 7.c). Proporciona también el medio a través del cual actúa un cuarto mecanismo (*Mecanismo 4**) ya que constituye la entrecara entre las partículas de equilibrio (o soluciones de los otros dos elementos de aleación –níquel y cobre o níquel y hierro– en wolframio) y las partículas de polvo de wolframio puro, a través de la cual se produce el crecimiento de las partículas de equilibrio a expensas de las de wolframio. Finalmente actúa como medio –viscoso– a través del cual tiene lugar la aproximación de partículas contiguas (Fig. 7. b) que cuando tienen la misma orientación coalescen formando una, nueva partícula monocristalina[21-22] (*Mecanismo 5**).

La tercera y última etapa la constituye el sinterizado en fase sólida de la aleación bifásica que resulta al enfriar o tratar térmicamente el *sistema líquido - sólido* obtenido al término de la etapa anterior. Aunque la *densificación* del material ha concluido esencialmente al término de la *Etapa 2*, durante este último tratamiento se producen cambios microestructurales tales como un crecimiento adicional del tamaño de las partículas de wolframio.

La Fig. 1.b revela claramente el aumento de tamaño que experimentan las partículas iniciales de wolframio, aumento que puede variar –dependiendo de la temperatura y duración del sinterizado– de 10 a 20 veces.

21. Courtney, T. H., (1977), Met. Trans, *8A*, 679.

22. Courtney, T. H., (1977), Met. Trans, *8A*, 685.

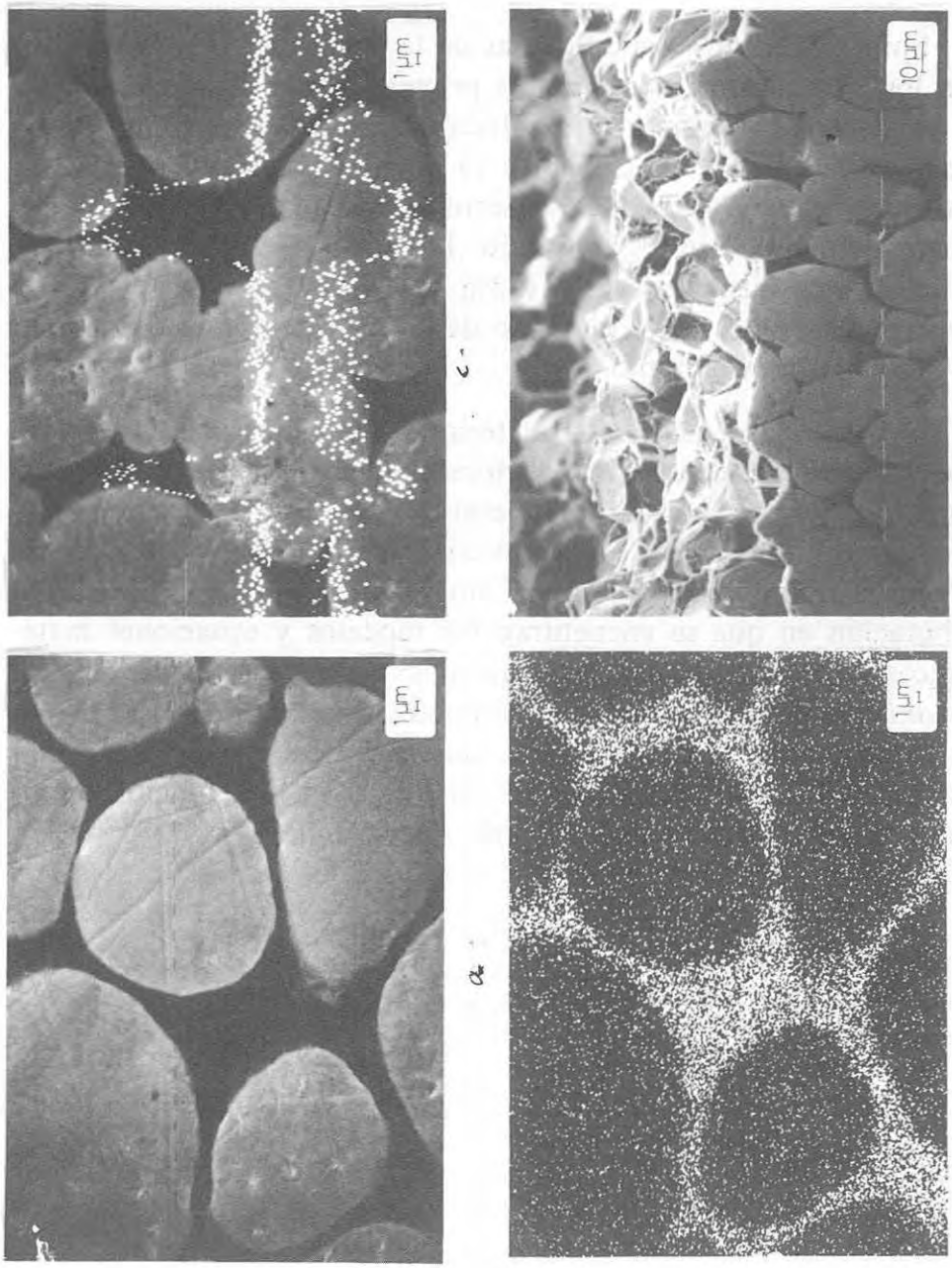


Fig. 8.- Microestructuras de sintetizado en fase líquida del *Metal Pesado:* 93 % W - 4 % Ni - 3 % Fe.

a) Morfología.

b) Distribución, global, de los elementos níquel y hierro.

c) Distribución, global, de los elementos níquel y hierro y, separadamente, del Wolframio.

d) Fractografía.

Finalmente en las micrografías de la Fig. 8.a, 8.b y 8.c se ilustran los comentarios anteriores: la primera exhibe la morfología de las partículas de wolframio (o solución sólida mayoritariamente de Wolframio), en tanto que la b) y c) muestran, respectivamente, la distribución global de níquel y hierro y separadamente de níquel y hierro, por una parte, y wolframio. La Fig. 8.d exhibe una fractografía de esta misma aleación (93% W - 4% Ni - 3% Fe), donde puede apreciarse el desgarramiento de la matriz sin que se fracturen las partículas de wolframio.

El grado de densificación al término del sinterizado en fase líquida depende de una serie de factores –v. gr.: distribución de tamaños de polvo de partida, temperatura de sinterizado, duración, etc...– cuya influencia deberá sintetizarse en los correspondientes *Mapas de Sintetizado en Fase Líquida.* Sin embargo el grado de elaboración en que se encuentran los modelos y ecuaciones matemáticas que expresan las contribuciones a la *densificación* d3 los *mecanismos 1* a 5** no permite afrontar, por el momento, la elaboración de tales mapas, de aquí el creciente interés y actividad desplegada en la investigación de los mismos y en la definición de los parámetros que ejercen una influencia dominante[20,23].

23. Ardell, A. J., (1972), Acta. Met., *20*, 61.

LOS HERMANOS ELHUYAR Y LOS QUIMICOS DE SU EPOCA

Olivier Baulny.

Miembro Correspondiente de las Academias Nacionales de Historia de Argentina, Venezuela y Colombia.

LOS HERMANOS ELHUYAR Y LOS QUIMICOS DE SU TIEMPO

(Traducción española de:
LES FRERES D'ELHUYAR ET LES CHIMISTES DE LEUR TEMPS)

Prof. OLIVIER BAULNY*

RESUMEN

La formación intelectual de los hermanos ELHUYAR empezó en España y sus viajes por Europa coincidieron con el plan de estudios establecido en Bergara: la corriente de pensamiento de la Ilustración acerca de las Ciencias experimentales era ya bien conocida en España. En París aprendieron los métodos de trabajo científico y luego las notas tomadas por JUAN JOSE ELHUYAR en Suecia informan acerca de los conceptos científicos usados entonces en ese país: fue el grupo de Dijon, animado por GUYTON MORVEAU, corresponsal de los químicos españoles en Francia, quien difundió en esta nación la química bergmaniana sueca. El viaje de los ELHUYAR a Freiberg pertenece más que a la Química, a los estudios de Ingenieria; ambos hermanos asociaron siempre a su cultura intelectual las preocupaciones morales del sabio.

* Miembro Correspondiente de las Academias Nacionales de la Historia de Argentina, Colombia y Venezuela.

LABURPENA

Espaiñiar batzuk –eta bereziki ELHUYAR anaiak–, euren asieratik ardietsitako jakite-arauzko ezkuntza bikaiña aztertuz, Frantzian, Europa-erdikoan, eta Eskandinabian burutu eta aipatutako eskuntzaren urrenez-urrengo aldiak adierazten dira, ikusitako Ikastegiak, langintza onetan esku artu zuten Irakasleak eta kimilari aipatuak erabilitako liburuak edestuz.

«Ilustrazio» deritzan adimen aldeko igidurak eta garai artako teori berri eta arkimenen arnasak, eta euren artean, ELHUYAR'tarrak egin eta ordungo jakitun ezin-obeenen artean barne-eraztea eraman zuanarenak, bere gogolantze ezkuntzan izan zuan eragiña irazkuntzen dira. Era berean, Jaun Ospetsu auek egin zuen bere jakinduriaren erabiltzea adierazten da gizarte-ekonomi aldetik garrantzi aundiko eginkizun emankorretara egokituz.

RESUMÉ

La formation des frères d'ELHUYAR commença en Espagne et leurs voyages en Europe coincident avec le programme d'études de Vergara. A París, ils apprirent la methode derivée de l'esprit de l'Illustration; plus tard, les notes prises par JUAN JOSE d'ELHUYAR en Suède renseignen sur les concepts scientifiques utilisés et c'est le groupe dijonnais, animé par GUYTON MORVEAU, leur correspondant, qui diffusa en France la Chimie bergmanienne suedoise. Le voyage des frères ELHUYAR a Freiberg relève de l'Ingenierie plus que de la Chimie théorique: les deux frères associent toujours a leur culture intellectuelle les préocupations morales des savants.

SAMMANFATTNING

Bland de spanjorer som fått sin utbildning ute i Europa framträder speciellt bröderna ELHUYAR. De har en grundlig skolning från kända larosäten i Frankrike, Mellaneuropa och Skandinavien, handledda av kända lärare och vetenskapsmän. Såväl dessa handledare som de vetenskapliga verk som

bröderna använde vid sina studier i kemi, är presenterade i kronologisk ordning.

Under påverkan av de nya ideer och upptäkter som möter dem i dåtidens kulturella kretsar utvecklar bröderna vittgående kulturella och vetenskapliga intressen och deras forkningsarbeten leder dem snart in i den vetenskapliga eliten. Anpassade till praktisk användning, får dessa forskningsarbeten stor betydelse för den socioekonomiska utvecklingen.

Cuando, probablemente en 1773, JUAN JOSE y FAUSTO de ELHUYAR dejan Logroño para ir a París a fin de recibir allí una formación de químicos, tienen ya, según toda apariencia, un bagaje científico apreciable; y, si aceptamos la hipótesis avanzada por el historiador colombiano BERNARDO G. CAYCEDO[1], pensando seguir la carrera de su padre, habían ya empezado a estudiar las Ciencias naturales. Señalaremos, de pasada, que la destilería paterna no era un mal lugar para iniciarse en las ciencias expe-rimentales [2] y que JUAN DE ELHUYAR pertenecía a esta primera generación de cirujanos que se habían beneficiado de las nue-vas disposiciones concernientes al aprendizaje de este arte. Los estudios de Cirugía no

1) BERNARDO J. CAYCEDO. *Elhuyar y el Siglo XVIII neogranadino.* Ediciones de la Revista Ximénez de Quesada, 1971 (Bogotá). Este libro se publicó primero por entregas en la Revista *Berceo*, números 70 a 75, años 1964-1965, publicada por el Instituto de Estudios Riojanos, en Logroño. El texto es idéntico pero en la edición, en un volumen de Bogotá, se ha añadido, al final, el catálogo de la biblioteca de Juan José de Elhuyar a partir del inventario formado en Bogotá después de su muerte, y fechado el 22 de octubre de 1796. En el número correspondiente al año XXXIII, cuadernos 1.° y 2.°; del *Boletín de la Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País*, D. LEANDRO SILVAN, bajo el título *Noticia Biográfica de Don Fausto de Elhuyar y Lubice (1755-1833)* ha recogido una biografía del científico teniendo en cuenta los últimos datos conocidos actualmente sobre la vida de los citados científicos y sobre su origen.

2) El canónigo JOSE ZAMORA MENDOZA, Archivero de la Catedral de Santa María la Redonda, en Logroño, ha consagrado varios estudios a la biografía del padre de esos químicos, en la revista *Berceo*, en 1954-1955 y en 1962-1963. Ignoramos si esta serie de estudios, muy interesantes, ha sido redactada en un volumen.

se limitaban entonces a la disección, y te-nemos documentos de esta época, debidos a cirujanos de la es-cuela de París, que tratan de la preparación de tisanas, de cata-plasmas, linimentos, entre otras particularidades[3].

Pero por otra parte, todo nos incita a pensar que aquellos que decidieron subvencionar los estudios de los ELHUYAR estaban perfectamente al corriente de los problemas que se debatían entonces en los ambientes científicos, a propósito de lo que sería en el futuro la Química. Es preciso recordar que desde 1770, un periplo de los más importantes para la historia de la Ciencia y de su enseñanza en España, había conducido al jóven RAMON MARIA de MUNIBE y AREIZAGA, hijo del CONDE de PEÑAFLORIDA, primero a París, luego a los Países Bajos, y después de una segunda breve estancia en la capital de Francia, hacia las ciudades hansiáticas, sobre todo Lübeck y Hamburgo, Copenhague y Estocolmo. En Suecia, su estancia estuvo marcada por una visita a minas, forjas y fundiciones, así como por la asistencia a un cursillo completo de Mineralogía. La visita que hizó al célebre Johan Gottschalck Wallerius está quizá relacionada con un tratado de Mineralogía que este joven quería editar en España. Su regreso por Alemania, Freiberg y Viena, e Italia del Norte, constituye el complemento lógico de un viaje científico consagrado a estudiar la Mineralogía, y especialmente a la Metalurgia.

No fue casualidad que este periplo sea el mismo que el realizado por los hermanos de ELHUYAR y quizás de aquí viene el error

3) Ver por ejemplo PIERRE VALLERY-RADOT, *Chirurgiens d'autrefois. La famille d'Eugène Süe*, Paris 1945, y JEANNE RIGAL, *La communauté des maîtres chirurgiens de Paris aux XVIIe et XVIIIe siècle*, Paris, 1936. Los Archivos departamentales de Pau conservan bajo la signatura III E 7423, un documento que menciona que *Jean de Elhuyar, estudiante en filosofía (sic) toma prestado de su cuñado Jean Choribit, una suma a fin de subvencionar los gastos de un viaje a Paris*. El acta, llevada a cabo en el despacho de Don PIERRE DUHART, Notario Real de Hasparren, está fechado el 11 de septiembre de 1746. ¿Se trata de un documento relativo a los estudios de cirugía del padre de los químicos? Lo hemos presentado durante la exposición organizada en los Archivos Departamentales de los Pirineos Atlánticos, desde el 4 de noviembre hasta el 31 de diciembre de 1974.: OLIVIER BAULNY. *Les origines des frères D'Elhuyar, chimistes découvreurs du tungstène*, catalogue C.D.D.F. Villa Nitot 64000 Pau.

4) Ver MANUEL LABORDE: *El Real Seminario de Vergara en la Historia de las Escuelas de Ingenieros Industriales de España*, 1966, San Sebastián.

histórico que hizo creer durante un cierto tiempo que los dos hermanos habían recorrido juntos un circuito semejante. Pero, hoy día, sabemos que únicamente JUAN JOSE fue a Suecia, mientras que FAUSTO volvió a Vergara, para enseñar, en el Real Seminario, la Mineralogía y la Metalurgia[5]. Es en realidad un verdadero análisis geográfico de la historia de la Química lo que el estudio de este viaje nos sugiere. Indica muy bien, entre otros detalles, la importancia que tenía entonces para el estudio de los minerales, la tradición minera sueca, y la de Europa central. Pero es igualmente preciso reconocer que este programa corresponde a un objetivo ante todo pragmático, especificado en el programa de estudio de Vergara, que menciona entre otras cosas, la técnica minera, y precisa en los «Extractos» de 1775 que *«la química, la mineralogía y la metalurgia, son asuntos de la mayor importancia para una Monarquía rica en minerales y en metales»*. No se puede ser más claro. Se trata no de estudios especulativos sobre la materia y su constitución, sino de estudios prácticos que desembocan en aplicaciones de interés público inmediato.

En verdad, este punto de vista corresponde muy bien a las preocupaciones de la época. Mirando hacia atrás, consideramos tal actitud como correspondiendo a lo que se llama *«el espíritu de las luces»*, cuya preocupación moral es ante todo la beneficiencia, y en el que la filantropía representa la mayor virtud. Pero sería en nuestra opinión cometer un contrasentido histórico considerar el objetivo de los estudios de Vergara como la manifestación de una influencia supuestamente enciclopédica. Cuando, al principio del siglo XVIII, RENE ANTOINE FERCHAULT DE REAUMUR publicó su libro sobre *El arte de convertir el hierro forjado en acero* y *El arte de ablandar el hierro fundido*, no fue porque él hubiese leído la Enciclopedia. En realidad, el interés del siglo se centra cada vez más en actividades concretas y las Sociedades científicas, como decimos hoy, las agrupaciones de espíritus sabios, como se decía entonces, se

5) Sobre la actividad de la enseñanza en Vergara en esta época publicó LEANDRO SILVAN: *Los estudios científicos en Vergara a fines del siglo XVIII*, San Sebastián, 1953. Hay otra edición de 1977.

ocupan menos de Literatura y de las Bellas Artes, que de Ciencias y Técnicas. Se ponen de moda las Ciencias experimentales: es de buen tono tener además de una biblioteca, un laboratorio, o al menos, un gabinete de curiosidades naturales. Las *Lecciones de Física Experimental* del ABATE NOLLET habían sido traducidas al castellano por el Padre ANTONIO ZACAGNINI y publicadas en Madrid por Ibarra, en 1757. El *Tratado sobre la electricidad de los cuerpos*, del mismo autor, no esperó más que un año para traducirse al castellano. Ahora bien el ABATE NOLLET, independientemente de las informaciones que daba, era un ferviente partidario de una enseñanza experimental, basada sobre la demostración y la observación. Era general la pasión para alcanzar una enseñanza científica que los Jesuítas, que acababan de ser expulsados de Francia por el Edicto Real fechado en noviembre de 1766, parecían haber descuidado. El *Espectáculo de la naturaleza* del ABATE PLUCHE o el *Programa de Estudios de las señoritas* del ABATE FROMAGEOT, trataban principalmente de saber quién llevaría los alumnos a observar y experimentar[6]. Es notable que esta enseñanza científica, ignorada por las Universidades y Colegios en la enseñanza oficial, fue realizada por iniciativas privadas, individuales o colectivas, estas últimas en el marco de las Academias.

Pero tal enseñanza exigía profesores versados en las disciplinas experimentales. La única tradición verdaderamente experimental que podemos citar en Francia, fue la de la enseñanza de la Química en el *Jardín du Roi* en París. A pesar de la oposición de la Facultad de Medicina, que verá en esto una competencia de lo más irritante, puesto que entre otras cosas los doctores de Montpellier que allí enseñaban, introducían en la terapéutica herméticos a base de antimonio, declarados peligrosos por la Facultad de París[7]. Pero el

6) Sobre el ABATE NOLLET seguimos las informaciones de Dr. de JEAN TORLAIS, *Un physicien au siècle des lumières, l'Abbé Nollet*, 1700-1770, Paris, 1954. JUAN JOSE D'ELHUYAR poseía los seis volúmenes des *Leçons de Physique expérimentale*, quizá en la edición de 1784, las ediciones anteriores habían sido reimprimidas, tomo por tomo, según la demanda, en fechas diversas.

7) Ver VICTOR PLOUVIER, *Historique des chaires de Chimie, de Physique végétale et de Physiologie végétale du Muséum d'Histoire naturelle*, in Bulletin du Museum National d'Histoire Naturelle, Paris, 4e série, 3, 1981.

apoyo del Rey no faltó nunca y cuando los hermanos ELHUYAR llegaron a París hacía más de un siglo que la enseñanza de la Química se daba, en principio con fines exclusivamente medicinales y farmacéuticos, y ello, no solamente a los *escolares* (estudiantes) sino también a *todos los que querían instruirse*[8]. Todos los profesores eran doctores en medicina, y todos los experimentadores eran farmacéuticos de acuerdo con la organización siguiente: la cátedra de Química era ocupada por un profesor (PIERRE JOSEPH MACQUER desde 1771 hasta 1777) y estaba asistido por un experimentador (HILAIRE MARIN ROUELLE de 1768 a 1779), que tenía por funciones oficiales las de ejecutar las experiencias, primero previstas durante la clase y realizadas luego después de la clase: esta manera de proceder llegó a crear una especie de 2.ª cátedra de Química. El público se apresuraba a llenar el anfiteatro de 600 plazas, edificado desde hacía un siglo.

Pero la enseñanza de la Química no era la única dispensada en el *Jardin du Roi*: la Mineralogía, con maestros tales como GUETTAR, la Meteorología, y por supuesto la Botánica fueron estudiadas. JUAN JOSE de ELHUYAR y de ello se acordó cuando en Nueva Granada, al colaborar con MUTIS.

A pesar de cuanto indicamos, por encima de la Institución conviene tratar de discernir el contenido de las disciplinas enseñadas. No dudamos que profesores y experimentadores eran maestros que enseñan en función de sus descubrimientos y que se mantenían al corriente de los trabajos de los colegas más eminentes que trabajaban en la misma disciplina en Francia y en Europa; pero además sin hablar de los méritos científicos de MACQUER, debemos recordar que un simple experimentador como HILARIE MARIN ROUELLE supo aislar en 1773, la *substancia particularmente rica en azoe de la orina*, substancia que llamó *extracto jabonoso de la orina*.

Pero además la historia de la Química mineral vive en esos

8) Parece que existían igualmente cursos privados y creemos que los hermanos ELHUYAR se hubieron beneficiado de tal tipo de enseñanza, en casa de H. M. ROUELLE. Asímismo recordemos el papel eminente jugado por los farmacéuticos de esa época: LOUIS JOSEPH PROUST y SCHEELE son las más gloriosas demostraciones de ello.

años un giro capital. Ciertamente las tentativas de racionalización de las experiencias nos parecen hoy día totalmente superadas; pero las facilidades dadas por el lenguaje de la química moderna nos dan también la ilusión de una facilidad que los científicos de entonces no conocieron. Damos a título de ejemplo, algunas de las expresiones utilizadas en 1782, tal como JUAN JOSE de ELHUYAR las anotó en Upsala, en la clase de TORBERN BERGMAN: *Acido nitroso: El ácido nitroso desprovisto de flogístico es blanco; si se le expone al sol, toma color, que proviene del flogisto contenido en la luz que el ácido descompone. El flogisto debilita este ácido como se ve en el nitro fundido al rojo, del que el ácido del vinagre libera el ácido nitroso, y si le mantenemos algún tiempo en este estado de fusión, se descompone por si mismo y no queda más que el alcalino*

El gas nitroso no es más que ácido nitroso casi saturado de flogístico. Traduzcamos esas expresiones al lenguaje actual de la Química: el ácido nitroso puede en efecto ser el ácido nitroso (NO_2H); el flogisto designa el principio inflamable, que se manifiesta a veces bajo la forma de llama o de luz, y a veces en combinación. Todos los cuerpos, según STAHL, se componen de un radical, que los caracteriza y de flogisto. La combustión corresponde a la salida del flogesto y un cuerpo se vuelve combustible si el flogisto penetra en él. La simplicidad aparente de la explicación definía el hecho pero bloqueaba la comprensión de los fenómenos por la falta de análisis a la que conducía: por ejemplo, STAHL llamaba al oxígeno aire deflogisticado, y al hidrógeno aire flogisticado. El nitro mencionado en las notas de JUAN JOSE de ELHUYAR es seguramente un nitrato (de sodio o de potasio, quizá se trate de salitre). El ácido del vinagre es el ácido acético, pero sabemos que durante mucho tiempo se han distinguido dos ácidos, el uno acetoso y el otro acético, correspondiendo de hecho a la misma combinación, cuyo análisis definitivo parece que se debe a BERZELIUS en 1814. El álcali designaba en principio, en esta época, a toda substancia que tenía propiedades

9) Seguimos el texto publicado en la revista *Lychnos*, Uppsala, 1960, con una introducción por ARNE FREDGA y STIG RYDEN. Hemos modernizado la ortografía. El texto citado corresponde a las dos primeras líneas de las notas que, en esta revista, van de la página 172 a la página 207.

análogas a las de la sosa. El álcali volátil designaba al amoniaco; el álcali fijo (del que tratamos aquí) designaba tanto a la sosa como a la potasa. La última frase nos parece que debe ser entendida como indicando que el bioxido de nitrogeno se puede entender como el ácido nitroso (NO_2H) del que se ha retirado el principio de inflamación. Pero al emplear la palabra gas (y no aire) designa quizás algo diferente de lo que en 1774 PRIESTLEY llamaba gas nitroso deflogisticado, y que nosotros llamamos protóxido de nitrógeno. Por si esto puede ayudar a entender las dificultades nacidas de un lenguaje no analítico, mencionamos este párrafo de BERGMAN, sacado del *Tratado de las afinidades químicas: El nitro, puesto al fuego de forma conveniente, durante una hora o dos, queda verdaderamente neutro, de lo que se puede concluir que ha conservado todo su ácido; pero está tan debilitado por el flogisto que puede ser desplazado por el vinagre*[10].

Se comprende que los químicos de la época hayan reclamado un lenguaje unificado. He aquí, para acabar, cómo diferentes químicos, entre los más celebres por sus trabajos, han designado el gas carbónico: ácido aéreo (BERGMAN); ácido gredoso (BUCQUET); aire ficticio (BOYLE); aire libre (HALES); aire de la fermentación (HERBERT); espíritu elástico de las aguas minerales (HOFFMANN); gas calcáreo (KEIR); ácido del carbón (LAVOISIER); gas mefítico (MACQUER); gas fijado (PRIESTLEY); ácido mefítico (SAGE); mofeta del vino (SCHEELE); espíritu salvaje (VAN HELMONT). Añadimos las expresiones de aire fijo, de ácido gaseoso, ácido carbonoso, gas del espato calcáreo y de aire artificial y nos daremos cuenta (nuestra lista no es completa) de las dificultades encontradas. Es verdad que los químicos tenían, a partir de sus observaciones, que poner orden en esta confusión lingüística. BAUME y MACQUER intentaron formar la clase de los vitriolos y la de los nitros. BUCQUET y FOURCROY designaron las sales por el nombre del ácido y el del metal. TORBERN BERGMAN buscaba ordenar los cuerpos a partir de sus propiedades, pero como quería conservar todos los nombres anti-

10) Citado en RAOUL JAGNAUX, *Histoire de la chimie*, Paris, 1891, dos volúmenes.

guos cuyo uso era corriente, su tentativa estaba conducida al fracaso. Es el dijonés LOUIS BERNARD GUYTON-MORVEAU quien finalmente hizó publicar en 1782, en el *Journal de Physique*, una *«Memoria sobre las denominaciones químicas, la necesidad de perfeccionar el sistema y las reglas para conseguirlo»*. Este primer estado de una nomenclatura racional fue retocado en 1787, teniendo en cuenta, esta vez, las ideas de LAVOISIER. En cambio la biblioteca de JUAN JOSE ELHUYAR hecho el inventario después de su muerte en Bogota, menciona una *«Química de Dijón*, en tres volúmenes» que nos parece ser la obra de GUYTON MORVEAU titulada *Elementos de Química teórica y práctica redactada según un orden nuevo para servir a los cursos públicos de la Academia de Dijon*, que apareció en tres tomos, los dos primeros en 1777, el último de 1778[11]. Sabemos por otro lado, que el citado químico español mantenía correspondencia con su colega dijonés[12].

De hecho, nos parece que más que la enseñanza, necesariamente propedéutica, recibida en el *Jardin du Roy*, es el contactò con el grupo dijonés, del que era GUYTON-MORVEAU el representante más ilustre, lo que debe ser destacado. Así lo confirma que en carta a BERGMAN, fechada en Vergara el 17 de junio de 1784, FAUSTO de ELHUYAR escribe: *Mr. de Morveau me señala que tiene hecho conjuntamente con el Sr. de Virly, un ensayo al soplete y que han obtenido un grano que examinado con la lupa, les parece metálico. Pero este ensayo ha debido ser hecho, según me imagino, con Wolframio en mineral y no con cal amarilla: ese grano debe por consiguiente contener magnesio.*

Se sabe, por los *Elogios históricos* de VICQ de AZYR[13], que era JUAN JOSE y no FAUSTO, el que pasó a Suecia en compañía de un dijonés, el caballero de VIRLY. Este fue el que llevó seguramente a BERGMAN el diploma de Académico de Dijon, que le había sido

11) GEORGES BOUCHARD: *Guyton-Merveau chimiste et conventionnel* (1737-1816), Paris, 1938, un volumen

12) La mención de esta correspondencia está hecha en STIG RYDEN, *Don Juan José de Elhuyar en Suecia* (1781-1782), Madrid, 1963.

13) FELIX VICQ D'AZYR, *Eloges historiques...* Paris, An XIII/1805, tres volúmenes.

otorgado por votación unánime, con la intervención de GUYTON MORVEAU, durante la sesión del 13 de diciembre de 1781. El caballero de VIRLY parece que, según los registros de la Academia de Dijon conservados en los Archivos departamentales de la Costa de Oro, viajó a partir de marzo de 1782[14]. A pesar de todo GUYTON-MORVEAU representa sin duda en Francia el apoteósis de la Química sueca de su tiempo, y más especialmente la de BERGMAN. Este punto merece una precisión.

Hemos recordado el viaje del joven RAMON MARIA de MUNIBE a Estocolmo, y su visita a WALLERIUS. Ahora bien, precisamente cuando JUAN JOSE y FAUSTO llegan a Francia, la Química sueca sufrió una modificación importante porque el rey GUSTAVO III había decidido, después del cese de WALLERIUS, nombrar a BERGMAN, en 1767, catedrático de Química de Upsala, ya que WALLERIUS dimitió. Esta decisión fue capital. Ciertamente WALLERIUS seguía siendo el gran mineralogista, cuya lectura parecía indispensable para todo geólogo. Pero su Hidrología y su manera de hacer coincidir sus explicaciones con los escritos del Génesis, así como su ignorancia sobre lo que se iba a desarrollar después de él, en forma de Cristalografía y de Química realmente científica, le iba a desacreditar rápidamente. Aunque su Mineralogía, traducida por el BARON de HOLBACH y editada en París en 1753, seguía siendo clásica, sin embargo los trabajos de BERGMAN, renombrado mineralogista y analista de minerales con soplete, eclipsaron rápidamente los trabajos de VALLERIUS

BERGMAN, que intentó reconocer en las combinaciones el principio de la afinidad, tuvo igualmente el mérito de descubrir y de animar a SCHEELE. En 1780, sus *Opúsculos químicos y físicos* aparecen en Dijon[15], presentados como *traducidos por Mr. Morveau.* En realidad, fué la devoción apasionada de CLAUDINE POULLET,

14) Hemos expuesto extractos en la Biblioteca Municipal de Pau, en el marco de la exposición organizada con ocasión de la visita, el 18 de junio de 1980, de SS. MM. el Rey y la Reina de Suecia a Pau. Catalogo por OLIVIER BAULNY. *De Maupertuis à Berzelius, savants français et suédois à l'Ere des Lumières*, Pau, 1980.

15) TORBERN OLOF BERGMAN. *Opuscules Chymiques et Physiques... recueillis revus et augmentés par lui-même*, traducidos por M. de MORVEAU; Dijon (tome I, 1780; tome II, 1785).

viuda en primeras nupcias de M. PICARDET, miembro de la Academia de Dijon, y que se casó con GUYTON en 1798, lo que permitió al público francés descrubrir la Química de BERGMAN. JUAN JOSE DE ELHUYAR poseía al parecer tres ejemplares, y poseía igualmente la *Esciagrafía del reino mineral* en traducción de MONGEZ EL JOVEN, del químico sueco, así como el *Análisis del hierro* también de BERGMAN traducido pro GRIGNON.

CLAUDINE POULLET, de una devoción admirable por la Ciencia Química, tradujo igualmente a SCHEELE, del que GUYTON anotaba las memorias químicas tratando sobre el oxígeno, el cloro, la glicerina, los ácidos fluohídrico, fluosilícico, mangánico, molíbdico, túngstico, benzoico, láctico, cítrico, cianhídrico, la barita, el arseniato de cobre (todavía llamado *verde de Scheele*), la plombagina, la magnesia negra (bióxido de manganeso) y el éter. No satisfecha con haber aprendido el sueco, la señora PICARDET comienza el estudio del alemán y traduce el *«Tratado de los caracteres exteriores de los fósiles»*, del mineralogista alemán WERNER, profesor de la Academia de Minas de Freiberg. Todas estas obras fueron publicadas en Dijon y señalemos, para ser justos, que CLAUDINE POULLET fue a veces relevada en su tarea de traductora por Académicos de Dijon, y entre ellos, por el Presidente DE VIRLY que firmaba «P.D.V.».

Otro químico del que se mencionan tres tomos en la biblioteca de JUAN JOSE DE ELHUYAR, es FOURCROY, que sucede a MACQUER en el Jardin del Rey, donde enseño la Química de 1784 hasta 1810, y que trabajó con GUYTON-MORVEAU en la nomenclatura química.

Se puede decir pues que la estancia en Paris constituyó para nuestros dos jóvenes viajeros una buena introducción en la Química europea de ese tiempo aunque, más que un trabajo teórico, es la información práctica lo que les interesó. Indiscutiblemente, la posterior estancia de tres años en Freiberg constituyó para ellos una ocasión única de familiarizarse con los métodos usados por la Metalurgia, así como en la explotación minera. Pero más que una formación estrictamente científica, fue, sin duda, dicha estancia, una suma de conocimientos técnicos. Estos fueron recogidos en sus viajes tanto en Suecia como en Europa central. El verdadero proble-

ma, capital para la economía española, era entonces el del rendimiento de la metalurgia de la plata, y el perfeccionamiento eventual del método de la amalgama, por lo que el procedimiento del BARON DE BORN llama la atención de los hermanos, y al que FAUSTO, durante su segundo viaje a Europa, va a dedicar un análisis, bajo el nombre de *Memorias*, rectificado a continuación en *Observaciones* y cuya traducción fue publicada en lengua castellana en 1841[16]. Pero predomina aquí el dominio de la Ingeniería sobre el de la química. Lo que sabemos de los dos hermanos nos muestra además que ambos fueron flogisticistas, lo que no tiene nada de extraño, ya que la mayor parte de los químicos de su tiempo partían de ese punto de vista.

Queda un punto, muy característico de su época, que les sitúa tanto como su descubrimiento de 1783, en la élite intelectual y científica de su generación. Es la conciencia de la importancia de la Química, y la necesidad de difundir su conocimiento para las aplicaciones que modificasen los hábitos industriales. Por un lado sus viajes a Europa les habían enseñado la importancia considerable que los progresos de la Química tenían en la evolución de las actividades industriales y mineras y por otro lado, uno de los fines reconocidos en la Institución abierta en Vergara era la formación científica de técnicos superiores y de ingenieros: pero es de remarcar que ni lo uno ni lo otro fueron medios para enriquecerse; JUAN JOSE no hará fortuna en Nueva Granada, y si su colaboración con MUTIS le condujo a proponer una modificación del Código de Minas, en 1787, esto no significó para él ningún beneficio particular. En cuanto a FAUSTO, si su papel en Nueva España es eminente, tanto para el conocimiento de los recursos mineralógicos del país como para la formación de los ingenieros en una Escuela en la que se descubrirá en Vanadio[17], se sabe asimismo que en 1821 no vaci-

16) Se encuentra un catálogo resumen de las publicaciones de FAUSTO de ELHUYAR en MARCELINO MENENDEZ PELAYO. *La Ciencia Española*, Ed. Nac. t. III. La obra de LEANDRO SILVAN citada en la nota 1 da una lista más completa.

17) Sobre la Escuela de Méjico, y un estudio general del problema en América, ver MODESTO BARGALLO. *La minería y la metalurgia en la América Española durante la época colonial*, Fondo de Cultura Económica, México-Buenos Aires, 1955.

ló en dejar un país en el que había pasado treinta y tres años de su vida, y al que había regalado –la palabra no es demasiado fuerte– las bases sólidas de una estructura científica, indispensable en un Estado donde los recursos mineros constituyen una riqueza nacional paladinamente reconocida.

Aunque ambos tuvieron destinos diferentes, los dos hermanos ELHUYAR manifestaron cualidades intelectuales y morales idénticas: una curiosidad científica desinteresada y un absoluto sentido de las responsabilidades sociales del científico. Es lo que hace que, con sus descubrimientos y sus trabajos, se les puede igualar indiscutiblemente a los Maestros que, con ellos y como ellos, contribuyeron a la edificación de la Química moderna.

PAU (Francia)
Abril de 1983

INDICE

Pág.

PREAMBULO 5
ITZAURREA 7

NOTICIAS Y COMENTARIOS SOBRE EL AISLAMIENTO DEL WOLFRAMIO.

L. Silván López-Almoguera

Resúmenes 13
I. La Química europea en al siglo XVIII 15
II. Los conocimientos químicos en España 21
III. Los químicos que aislaron el Wolframio 31
IV. El proceso de aislamiento del Wolframio metálico 42
Epílogo 50

EXPOSICION Y COMENTARIO TECNICO SOBRE LA MEMORIA PRESENTADA POR LOS HERMANOS ELHUYAR CON MOTIVO DE SU DESCUBRIMIENTO DEL METAL WOLFRAMIO.

M. Laborde Werlinden

Resúmenes 57
Introducción y reproducciones de la Memoria 58
Capítulo I. 71
Capítulo II. 71
Capítulo III. 72
Capítulo IV. 72
Capítulo V. 73
Capítulo VI. 74
Capítulo VII. 75
Capítulo VIII. 75
Capítulo IX. 76
Capítulo X. 76
Capítulo XI. 77
Capítulo XII. 79
Capítulo XIII. 81

EL WOLFRAMIO COMO ELEMENTO QUIMICO.

M. J. González Garmendia

Pág.

Resúmenes 87
I. Introducción 89
II. El elemento.
1.–Abundancia del Wolframio. Minerales 91
2.–Caracteres atómicos. Isótopos 93
3.–Estructura del metal 94
4.–Propiedades físicas del Wolframio 95
5.–Obtención 97
6.–Reactividad química 100
7.–Aspectos analíticos 101
8.–Aplicaciones 102
III. Compuestos de Wolframio.
1.–Aspectos principales 103
2.–Compuestos binarios con elementos no metálicos 104
3.–Compuestos halogenados 105
4.–Combinaciones oxigenadas 106
5.–Algunos compuestos de coordinación 113
6.–Compuestos organometálicos 117
7.–Enlaces metal/metal 118
Bibliografía 120

ACTUALIDAD DE LA INVESTIGACION SOBRE EL WOLFRAMIO EN EL SEGUNDO CENTENARIO DE SU DESCUBRIMIENTO: MAPAS DE CONSOLIDACION DEL POLVO DE WOLFRAMIO.

M. Fuentes Pérez

Resúmenes 127
Preámbulo 129
I. Sinterizado en fase sólida.
1.1.–Adhesión de las partículas 131
1.2.–Sinterizado 136

II. Sinterizado en fase líquida.
2.1.–Sinterizado 144

LOS HERMANOS ELHUYAR Y LOS QUIMICOS DE SU EPOCA.

Olivier Baulny

Resúmenes 153
Texto 155